

Title	アルカリ金属ソースタブレットと犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いた原子磁気センサ用アルカリ金属蒸気セルの作製手法に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	辻本, 和也
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2014-03-24
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18270
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

アルカリ金属ソースタブレットと犠牲マイクロ
流路気密封止技術を用いた原子磁気センサ用
アルカリ金属蒸気セルの作製手法に関する研究

辻本 和也

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	原子磁気センサとセル	1
1.1.2	ガラスワーク法によるセル作製	4
1.1.3	微細加工技術によるセル作製	7
1.2	本研究の目的	12
1.3	本論文の構成	12
	参考文献	14
第 2 章	アルカリ金属ソースタブレット AMST	18
2.1	はじめに	18
2.2	AMST の概要	19
2.3	生成効率の比較実験	21
2.3.1	実験方法	21
2.3.1.1	AMST の作製	21
2.3.1.2	K 生成	24
2.3.2	実験結果	25
2.3.3	考察	28
2.4	まとめ	28
	参考文献	30
第 3 章	犠牲マイクロ流路気密封止技術	31
3.1	はじめに	31
3.2	犠牲マイクロ流路気密封止技術の概要	33
3.2.1	封止方法	33
3.2.2	封止材料	34
3.3	犠牲マイクロ流路断面寸法設計	36
3.3.1	設計方法	37
3.3.1.1	粗引き時間	37
3.3.1.2	到達真空度	37
3.3.1.3	バッファガス導入時間	39
3.3.2	結果	40
3.4	犠牲マイクロ流路設計指針の検討	40
3.4.1	解析手法	40
3.4.1.1	樹脂流動解析の応用	40
3.4.1.2	解析モデル	42
3.4.2	解析結果	45
3.4.3	考察	47
3.5	まとめ	49
	参考文献	50

第 4 章	犠牲マイクロ流路の気密封止性能評価.....	52
4.1	はじめに	52
4.2	リークテスト方法	54
4.2.1	テスト用サンプルの概要	54
4.2.2	ガラスフリットリフロー封止基礎実験	55
4.2.3	HR method.....	58
4.3	リークテスト結果	60
4.4	考察	61
4.4.1	ガラスフリットリフロー封止基礎実験	61
4.4.2	リークテスト	61
4.5	まとめ	62
	参考文献.....	63
第 5 章	原子磁気センサ用セルの作製と評価.....	64
5.1	はじめに	64
5.2	セル作製プロセス設計	65
5.2.1	セル構造と作製プロセス	65
5.2.2	セル作製プロセスの熱設計	68
5.2.2.1	試料加熱工程	68
5.2.2.2	封止工程	70
5.3	セル作製方法	72
5.4	セル作製結果	74
5.4.1	原子密度測定	74
5.4.2	磁気ノイズ測定	77
5.5	考察	79
5.6	まとめ	82
	参考文献.....	84
第 6 章	結言	85
Appendix 1	AMST 作製プロセス.....	90
A1.1	Si ピラー作製手順.....	90
A1.2	試薬析出手順.....	91
A1.3	Si ピラー作製プロセスレシピ	92
A1.4	試薬析出レシピ	93
Appendix 2	リークテスト用サンプル作製プロセス	94
A2.1	テスト用サンプル作製手順	94
A2.2	テスト用サンプル作製プロセスレシピ	96

Appendix 3 セル作製プロセス	98
A3.1 パーツ作製手順	98
A3.2 パーツ作製プロセスレシピ	104
A3.3 Kセル作製手順	107
A3.3.1 パーツセットアップ	107
A3.3.2 K 生成, He 封止	109
本研究に関連する論文, 発表, 受賞, 特許	110
謝辞	112

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 原子磁気センサとセル

磁場は電荷の運動によって生じ、その強さは中性子星が発する約 10^8 T (テスラ：磁場の単位) の巨大な磁場から人の脳が発する約 10^{-16} T の微弱な磁場まで広い範囲に渡る[1]. 磁気センサは磁場を計測するセンサであり、資源や不発弾の探査、生体磁気計測等、産業、軍事、医療、基礎科学に渡る幅広い分野で活躍している[2-3]. 対象磁場の強さ、使用環境等によって様々な種類の磁気センサが用いられており、ピックアップコイル、磁気抵抗素子、ホール素子、フラックスゲート、SQUID(Superconducting QUantum Interface Device：超伝導量子干渉素子)等が製品化されている[4-7]. これらの中でも約 10^{-16} T の微弱な磁場計測が可能な SQUID は、MCG (Magnetocardiography, 心磁計測) や MEG (Magnetoencepharography, 脳磁計測)等の生体磁気計測において活躍している[8-9]. 例えば、図 1-1 に示す Elekta-Neuromag 社製の全頭型脳磁計測装置は、臨床応用、脳機能の研究等に、全世界 53 箇所の診療、研究施設で用いられている SQUID を用いた脳磁計測装置である[10]. SQUID は、液体ヘリウム(He)を用いて極低温状態を維持する必要があるため、装置価格が十億円程度と高価で、装置の年間維持費が数千万円程度と高コストである[11]. また、極低温状態が必要なことから可搬可能なシステムの実現が困難である。そのため、導入は大規模な施設に限られている。極低温状態を必要とせずに SQUID と同等の微弱な磁場計測が可能な新しい磁気センサが実現されれば、低コストで可搬性の高い生体磁気計測システムの実現が期待出来る。

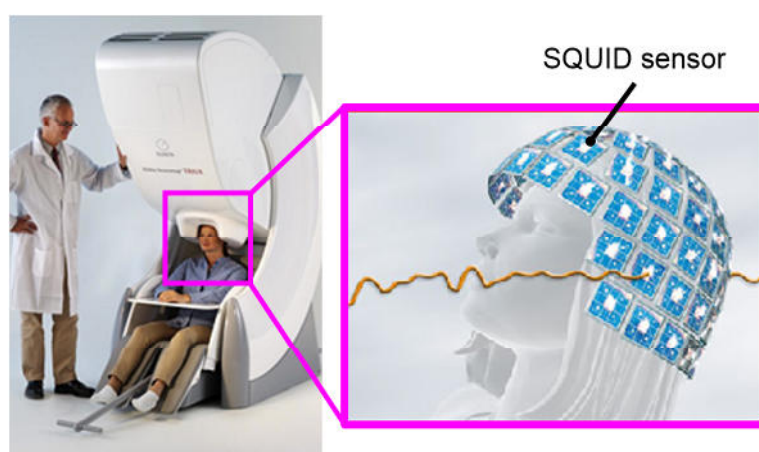


図 1-1 Elekta-Neuromag 社製 306 チャンネル全頭型脳磁場計測装置。

近年, SQUID に替わる磁気センサとして, アルカリ金属原子のスピンの偏極を利用して磁場を計測する OPAM (Optically Pumped Atomic Magnetometer : 光ポンピング原子磁気センサ) に注目が集まっている[12-13]. OPAM は, アルカリ金属蒸気セル(セル), スピン偏極を作り出し, スピンと磁場の相互作用を計測するレーザー光, フォトディテクタ等の光学素子, アルカリ金属を気化させるためにセルを加熱するヒーター, 環境磁場をキャンセルするための磁気シールドから構成される[14]. セルはレーザー光を通す光学窓を有し, 内部にアルカリ金属とスピン緩和を抑制するバッファガスが密封される. アルカリ金属としてカリウム(K), ルビジウム(Rb), セシウム(Cs)等が用いられる. バッファガスとしてアルカリ金属のスピン緩和を抑制するための He, 窒素(N_2)等の不活性ガスが用いられる. セルは磁気センサとして使用する際に加熱され, セル内壁に付着させたアルカリ金属が気化される. セルの寸法, 形状は, 後述のガラスワーク法により作製される直径数 cm のガラス球や 1 辺数 cm のガラスキューブ, 微細加工技術により作製されるシリコン(Si)やガラスで構成される厚さ 1~2 mm の薄型セル等, 様々である[15-18].

OPAM を用いた磁気計測の原理を図 1-2 に示す. まずセル内のアルカリ金属蒸気に, アルカリ金属の共鳴波長のポンプレーザーを図中の y 軸方向に照射する. 光ポンピングによりスピンの向きが y 軸方向に揃い, スピン偏極 S_y が生じる. この状態で, z 軸方向に磁場 B_z が印加されると, スピンは $S_y \times B_z$ で表されるトルクを受けてスピン偏極 S_y が回転し, x 軸方向のスピン偏極成分 S_x が生じる. S_x が存在している時, x 軸方向に直線偏光のプロブレーザーを照射すると, ファラデー効果により S_x に比例してプロブレーザーの偏光面が回転する. この偏光面の回転角から磁場 B_z を計測する[16].

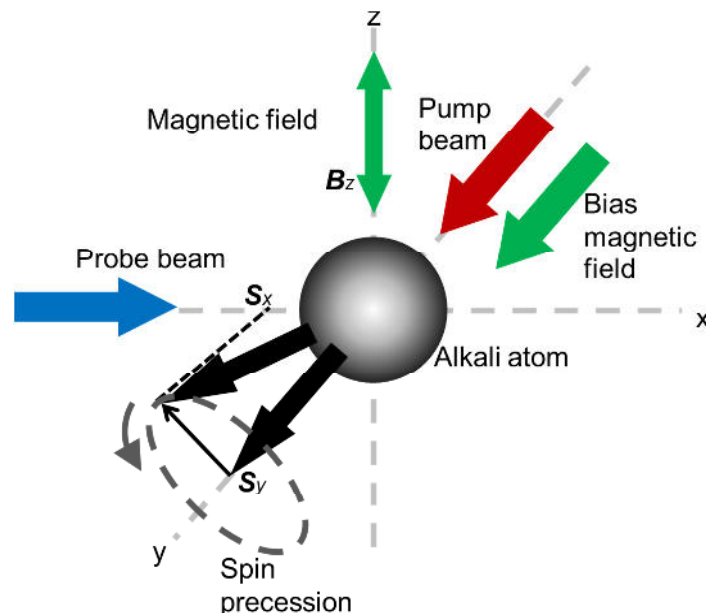


図 1-2 光ポンピング原子磁気センサの磁気計測原理.

OPAM の磁場計測分解能は次式で表されるショットノイズに支配される[19].

$$\delta B = \frac{1}{\gamma \sqrt{n T_2 V t}} \quad (1-1)$$

ここで, γ は磁気回転比と呼ばれる原子によって異なる定数, n [atoms/m³] はセル内のアルカリ金属蒸気密度, T_2 [s] はスピン偏極が減衰するまでのスピン緩和時間, V [m³] はセルの内容積, t [s] は測定時間である. 2002 年, Romalis らは原子同士の衝突によるスピン破壊確率の指標であるスピン破壊断面積が小さい K や Rb の 10^{19} atoms/m³ 以上の蒸気を用いることでスピン緩和時間を約 3 桁延ばし, 原理的に磁場計測分解能が SQUID と同等以上の 10^{-16} T 以下に向上する SERF (Spin Exchange Relaxation Free) が実現されることを報告した[19]. SERF を利用した OPAM (SERF 型 OPAM) ではアルカリ金属として特に, K が用いられる[19]. これはスピン破壊断面積がアルカリ金属の中で最小なため, 高密度化によるスピン緩和抑制の効果が大きいためである. 10^{-16} T 以下の磁場計測分解能を有する SERF 型 OPAM の実用化に向けて, 光学系の最適条件の探求, セル内の高いアルカリ金属蒸気密度の長時間の維持が重要である. セル内の高いアルカリ金属蒸気密度の長時間の維持に対して, 下記 2 点が重要である.

I. アルカリ金属封入量の増大化

アルカリ金属蒸気はセル内壁への拡散およびセル内壁から放出されるアウトガス (主に水分) による酸化で消費される. アルカリ金属蒸気の高密度化のために使用時のセル加熱温度を高くすると消費速度が高くなるため, セルの加熱温度は飽和蒸気密度が 10^{19} atoms/m³ を若干上回る程度に抑えられる. 拡散と酸化により消費されたアルカリ金属蒸気のをセル内壁に付着させたアルカリ金属の蒸気化により補うことでセル内のアルカリ金属蒸気の飽和状態が維持される. 作製時に封入したアルカリ金属量が少ないと飽和蒸気密度を長時間維持することが困難になる. そのため, SERF 型 OPAM の要件である 10^{19} atoms/m³ 以上の高密度なアルカリ金属蒸気を長時間維持するためには, アルカリ金属封入量の増大が重要である.

一例として, アルカリ金属として K を用いたセルを 10 年間, 加熱温度 180 °C で飽和蒸気密度 6.0×10^{19} atoms/m³ が維持されることを想定した場合に必要な K の封入量を見積もる. まず, 光学窓であるガラス製セル内壁への拡散による消費量を見積もる. 使用されるホウケイ酸ガラスへの K の拡散レートは, 後述するガラスワーク法で作製したセルを 180 °C で 6000 時間加熱した後, 破壊し, X 線光電子分光分析法により定量評価した結果, 単位面積, 単位時間あたり約 5×10^{13} atoms / s m² であった. よって 10 年で内壁への拡散により消費される K 量は単位面積あたり約 1 g/m² であり, 10 mm 角セルの場合では約 600 μ g である.

次に, 酸化による消費量を見積もる. K 蒸気とアウトガスの主成分である水蒸気の衝突頻度 Z は次式で表される[21].

$$Z = d^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} n_K n_{out} \quad (1-2)$$

ここで, d は衝突断面積で 3.0×10^{-10} m, k はボルツマン定数で 1.38×10^{-20} g m²/s², T はセル加熱温度で 180 °C, μ は換算質量で 2.9×10^{-23} g である. K の蒸気密度 n_K は飽和状態として 6.0×10^{19} atoms/m³ とし, 水蒸気密度 n_{out} は理想気体の状態方程式からアウトガス分圧 10⁻⁹ Pa に相当する 10^{11} atoms/m³ とした[13]. アウトガスは経時的に減衰し, 1 日程度の加熱により分圧は 10⁻⁹ Pa 以下になる[20]. この時, 単位時間, 単位体積あたりの衝突頻度 Z は 1.9×10^{15} atoms/s m³ である. よって, 10 年でアウトガスによる酸化で消費される K 量は衝突頻度から単位体積あたり約 40 g/m³ であり, 10 mm 角セルの場合では約 40 μg である.

このように内壁への拡散による消費が支配的であり, SERF 型 OPAM の要件である 10¹⁹ atoms/m³ 以上の高いアルカリ金属蒸気密度を長時間維持するためには, アルカリ金属封入量の増大が重要である. 10 mm 角セルの場合は数百 μg 以上の K を封入することが求められる.

II. 残留アウトガスの低減

封止後のセル内に多量のアウトガスが残留すると, セル内に付着させたアルカリ金属が使用時の加熱までの間にアウトガスを吸着し, 表面が酸化される. この状態では, 例えば K を用いたセルの使用温度 180 °C 程度の加熱では, 融点が 490 °C 以上の酸化カリウム(K_2O)の下に存在する K の蒸気化が妨げられ, セル内の蒸気密度が低下する. このようなセルは使用前にアルカリ金属付着部分を 500 °C 以上の高温で加熱することで飽和蒸気密度が実現されるが, 高温加熱はセル内壁への K の拡散とアウトガスによる酸化を進行させる. そのため, セル内に残留するアウトガスは出来る限り低減されなければならない.

例えば, 封止時のアウトガス分圧が 10⁻³ Pa 程度のセルでは 180 °C 程度の加熱では K の蒸気密度は零に近く, 500 °C 以上に加熱することで飽和状態が実現される. 残留アウトガス分圧が 10⁻⁷ Pa 以下のセルでは, そのような高温加熱を要することなく飽和蒸気密度が実現される.

1.1.2 ガラスワーク法によるセル作製

これまで, 高密度なアルカリ金属蒸気を必要とする SERF 型 OPAM 用のサイズが数 cm 以上のガラスセルは, ガラス管とガスバーナー(バーナー)を用いたガラスワーク法により作製されてきた[14,16-17]. ガラスワーク法の概要を図 1-3 に示す. 作製装置は, 真空ポンプおよびバッファガス用のガスボンベに接続された数 cm 径のガラス管に, アルカリ金属発生源を保持するガラス容器およびセルとなるガラスキューブが接続された構

成である(図 1-3(a)). セルは磁気ノイズとなり得る金属を用いずに(メタルフリー), ガラスのみで構成される. アルカリ金属発生源としては被還元剤としてアルカリ金属の塩化物, 還元剤としてカルシウム(Ca)を混合した試料が安価なことから用いられる. ガラスワーク法によるセル作製プロセスは以下の手順で行われる(図 1-3).

Step 1. 真空引きをしながら, 全てのガラス製の構成パーツ(試料を含む)を 300 °C 程度で 2 時間以上ベーキングし, アウトガスを低減する.

Step 2. バーナーを用いて試料を加熱し, 下記の化学反応(K の場合)によりアルカリ金属を生成する.



バーナーを用いてアルカリ金属の生成箇所からガラスキューブの間のガラス管内に約 100 °C の温度勾配を設けて, 生成箇所からガラスキューブ内へとアルカリ金属を移動させる. ただし, K や Rb の真空中における気化温度は約 100 °C である.

Step 3. ガスボンベからガラスキューブ内にバッファガスを, 圧力を調整して導入する.

Step 4. セルとなるガラスキューブとガラス管の間のガラス管を, バーナーを用いた 700 °C 以上の加熱で溶断することでセルを封止する.

ガラスワーク法は, 高いアルカリ金属蒸気密度の長時間の維持の点で, 下記 2 つの利点を有する[17].

(利点 1) セル容積と同等以上の体積の試料をセル外で加熱することが出来るため, 多量のアルカリ金属をセル内に封入することが可能である.

(利点 2) 超高真空(10^{-5} Pa 以下)まで排気した後, 最後に封止を行うため, 封止後のセル内に残留するアウトガス分圧を低減しセル内のアルカリ金属の酸化を低減することが可能である.

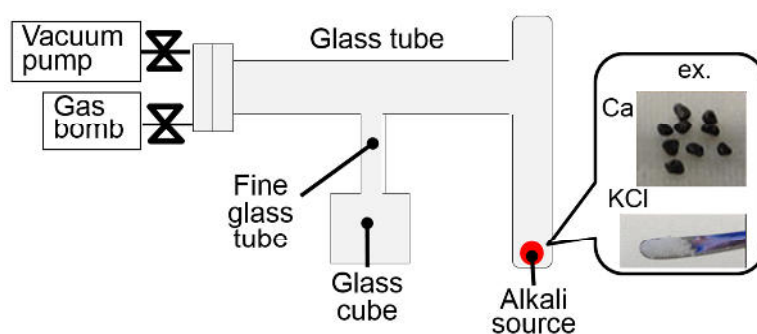
一方で, 下記の課題を有する.

(課題 1) バーナーを用いてアルカリ金属をガラス容器内に移動させる作業に職人芸術的な巧妙さが求められ, 作製したセル間でのアルカリ金属量のバラつき, 生産性の低さが SERF 型 OPAM の実用化を妨げている.

(課題 2) バーナーを用いたガラス管の溶断では, 溶断部とセル間の距離が 10 mm 程度必要であり, 生体磁気計測で今後の需要が高まる数 mm サイズの小型セルの作製が困難である. これは 700 °C 以上の高温で加熱される溶断部がセルに近いと, セル全体が昇温し, アルカリ金属の酸化やセル内壁への拡散が加速されるためである.

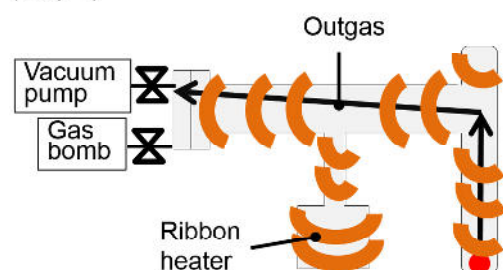
そこで, SERF 型 OPAM の実用化に向けて, ガラスワーク法の上記 2 つの利点を継承し, 2 つの課題を解決する新規なセル作製手法の確立に大きな期待が寄せられている.

(a)

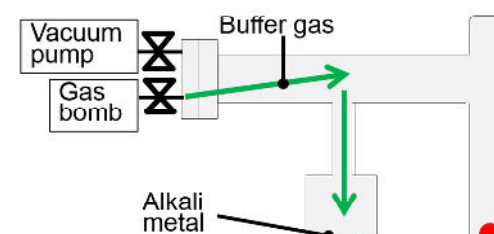


(b)

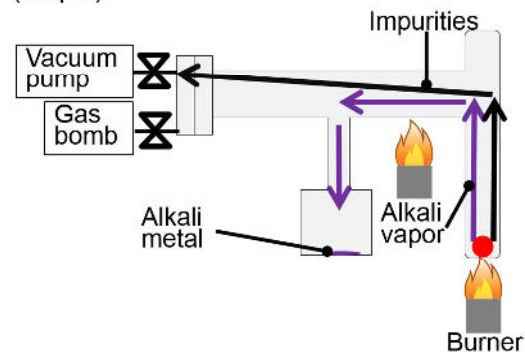
(Step 1)



(Step 3)



(Step 2)



(Step 4)

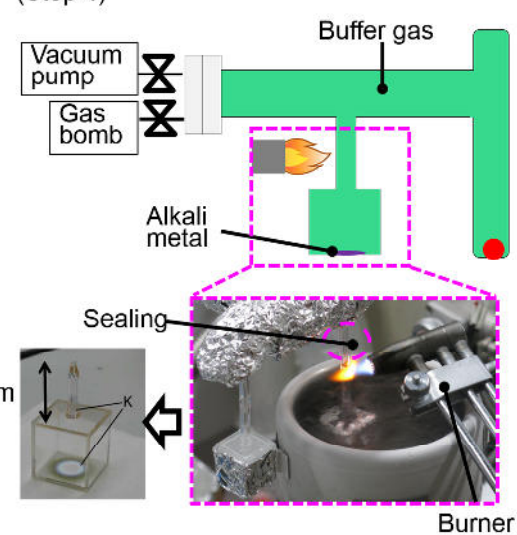


図 1-3 ガラスワーク法の概要 (a)作製装置構成, (b)セル作製手順.

1.1.3 微細加工技術によるセル作製

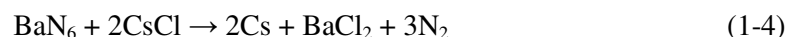
数 mm サイズの小型セルを実現するための作製手法として、半導体製造技術を応用して MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)等の小型の電子部品や機械部品を含む様々な構造を作製する微細加工技術に注目が集まっている[22]。微細加工技術とこれを応用した MEMS に関する研究開発は、1980 年代後半にモータ等の可動部品を作製する方法が複数の研究グループにより紹介されたことが契機となり、世界各国で活発に行われるようになった[23-24]。これまでに成膜、フォトリソグラフィ、エッチング、接合等の基本的なプロセス技術や装置が開発されてきた。現在、微細加工技術で作製される加速度、角速度等のセンサやインクジェットヘッド等の微小部品は、様々な工業製品の小型軽量化、低消費電力化、高集積化等を実現している。関連分野を含めた市場規模は 2010 年で約 7000 億円、2020 年には約 3 兆円になると予測されている[25]。

微細加工技術によるセル作製手法に関する取組みは、2001 年に米国国防総省の DARPA(Defense Advanced Research Project Agency)が開始した小型原子時計 CSAC(Chip Scale Atomic Clock) Program に端を発する[26]。CSAC では変調したレーザー光で原子を励起する Coherent Population Trapping (CPT) 方式を採用することで、マイクロ波を用いた従来の原子時計と比べて光路長が短くなり、さらにマイクロ波共振器が不要なことから小型化が実現された[27,28]。微細加工技術によるセル作製手法では、Si 基板とガラス基板で作製される厚み数 mm、容積数十 mm³～百数十 mm³の微小なキャビティ内にアルカリ金属とバッファガスが封入される[29-37]。CSAC ではアルカリ金属として 100 °C 以下の低温で蒸気化が可能なセシウム(Cs)が、バッファガスとして N₂が主に用いられる。セルの容器となる微小なキャビティはフォトリソグラフィ、エッチング、接合等の確立された微細加工技術により容易に作製出来る。一方で微細加工技術を用いたアルカリ金属のキャビティへの封入方法については新たに確立する必要があった。これまでに米国 NIST (National Institute of Standard and Technology)を始め複数の研究グループによりアルカリ金属のキャビティへの封入方法が研究されてきた。それらはアルカリ金属の封入方法で 2 種類に大別される。

I. キャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成するタイプ

NIST が提案した CSAC 用のセルは、下記の手順で作製される[38-39]。

- Step 1. 貫通孔を加工した Si 基板とガラス基板を陽極接合して作製されるキャビティ内壁にアジ化バリウム(BaN₆)と塩化セシウム(CsCl)の混合試薬の溶液を滴下し、乾燥により析出する(図 1-4 (d)).
- Step 2. ガラス基板をキャビティ上に重ね、バッファガスで満たしたガスチャンバ内でキャビティを 300 °C 程度に加熱することで、キャビティ内で下記の化学反応を起こしセシウム(Cs)を生成する。



- Step 3. 陽極接合によりキャビティの封止を行う(図 1-4 (e)).

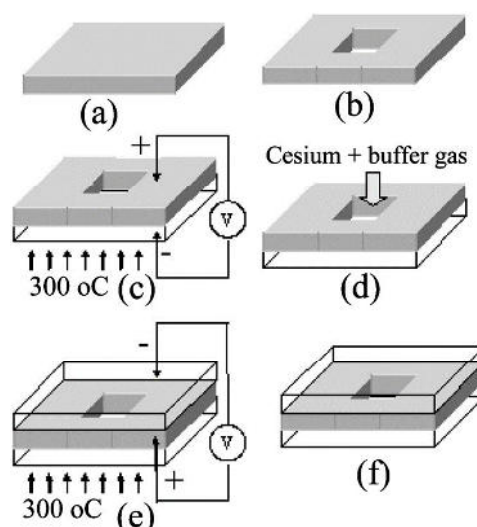


図 1-4. BaN_6 を用いたアルカリ金属セル作製手法 (a) Si 基板の準備, (b) Si 基板に貫通孔加工, (c) ガラス基板と陽極接合, (d) キャビティに試薬を析出, (e) ガラス基板と陽極接合, (f) セルの完成[30].

本手法は、下記の利点を有することから CSAC 用のセル作製手法として優れている。

(利点 1) Step 1 において、例えばキャビティ内への BaN_6 と CsCl の混合溶液の導入にディスペンサー、乾燥による試薬の析出に恒温槽、Step 2 の封止にガスチャンバ内で基板の加熱が行える接合装置等の MEMS 作製において一般的に用いられている微細加工技術、設備を活用することが可能である。これによりキャビティ毎に搭載する試薬量および加熱温度のバラつきの低減が可能になりアルカリ金属封入量の均一化が実現される。また、小型セルを高い生産性で作製することが出来る。

(利点 2) BaN_6 と CsCl の反応温度は 300 °C 程度であり、前述の Ca を還元剤とする試料や次に述べる Zr_3Al_2 を還元剤とする試料の反応温度の 700 °C 程度と比較して低温である。これにより図 1-4(e)のように微細加工技術において接合装置が有するヒーターを用いた一般的な加熱方法で、試薬が反応する 300 °C 程度の領域と、アルカリ金属を付着させる 100 °C 以下の領域を微小なキャビティ内に共存させることが可能である。一方、高温反応の試料ではレーザー加熱等のような局所加熱を必要とする。

しかし、下記の課題を有することから CSAC よりも高密度なアルカリ金属蒸気を必要とする SERF 型 OPAM 用のセル作製手法として適用することは困難である。

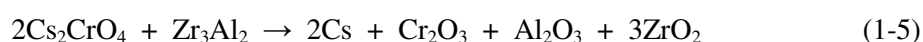
(課題 1) 封止中または封止後のキャビティ内でアルカリ金属を生成するため、加熱により構成材料表面から放出されるアウトガスがセル内に残留する。

(課題 2) BaN_6 とアルカリ金属の塩化物をフラットな面に析出させた場合の反応効

率は10%未満と低い(反応効率については第2章で詳述). SERF型OPAM用のセルに必要とされる多量のアルカリ金属を封入するためにはセル容積の半分以上を占める量の溶液を用いてキャビティ内に試薬を析出させる必要がありキャビティ外への溶液の漏出, 接合界面や光学面へのコンタミネーション等の問題が生じる可能性が高い.

欧州のCSACプロジェクトであるMAC-TFCで提案された手法では, セルは試料としてAMD(Alkali Metal Dispenser, SAES Getters 社)を用いて下記の手順で作製される[40](図1-5). AMDは被還元剤であるCsの六価クロム塩(Cs_2CrO_4)と, 還元剤であるジルコニウム(Zr)とアルミニウム(Al)の合金(Zr_3Al_2)の混合粉末を, ニクロム被覆で包んだ固形試料である.

- Step 1. AMDをバッファガスと共にSi基板とガラス基板で作製されるキャビティ内に封止する.
- Step 2. レーザー照射によりAMDを700℃程度に加熱し下記の化学反応によりCsを生成する.



本手法は下記の利点を有することから, CSACだけでなく仕様の観点からはSERF型OPAM用の小型セル作製手法として, そのまま適用することが出来る.

- (利点1) 固形試料のためStep1におけるハンドリングが液体試料と比較して容易である. また, Step2の封止にバッファガスで満たしたガスチャンバ内で基板の加熱が行えるシンプルな接合装置を用いることが出来る. このように一般的に用いられている微細加工技術, 設備を活用することが可能である. これによりキャビティ毎に搭載する試薬量および加熱温度のバラツキの低減が可能になりアルカリ金属封入量の均一化が実現される. また, 小型セルを高い生産性で作製することが出来る.

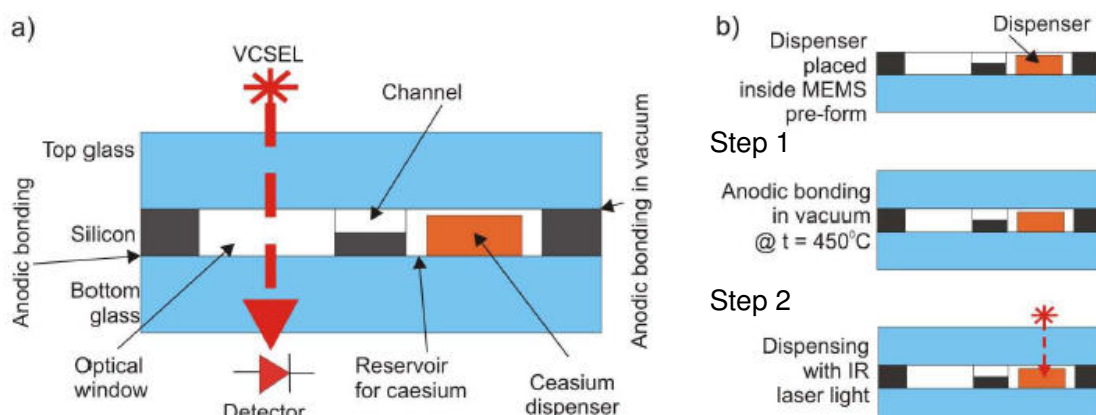


図1-5. AMDを用いたセル作製手法 (a) CSACの構成, (b) セル作製手順[40].

(利点 2) AMD では Cs_2CrO_4 と Zr_3Al_2 の微粉末の粒子サイズが数百 nm と等しく 2 種類の試薬の接触率が高いため生成効率が低い[41]。通常、試料は、レーザー光の障害にならないよう、セル内でレーザー光の交差部を避けて搭載される(図 1-5)。AMD はセル容積に対して必要な試料体積の比が小さいため、試料搭載部分が小型化の妨げとならない。

(利点 3) Zr_3Al_2 はアウトガスを吸着するゲッターとしても機能するため封止後のキャビティ内において残留アウトガスを低減することが可能である[41]。

しかし、下記の点が課題である。

(課題 1) AMD の反応温度は 700 °C 程度と高温のため、キャビティ内でアルカリ金属を付着させる低温領域を確保するために、レーザーによる AMD の局所加熱を行う必要がある。ガラスワーク法の課題である生産性向上を考慮すると局所加熱が不要な試料が適当である。

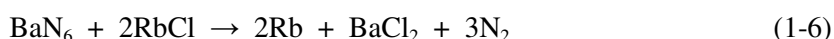
(課題 2) AMD は RoHS 規制等、多くの国の環境規制で工業製品への使用が厳しく禁止されているアルカリ金属の六価クロム塩を被還元剤として用いている[41]。世界的な六価クロムフリーの動きの中で製造元の SAES Getters 社では、有機 EL ディスプレイ作製用に六価クロム塩フリーの AMD を開発しており Cs と Rb を製品化しているが、K 用の AMD は開発されていない。

このように、キャビティ内でアルカリ金属を生成する CSAC 用のセル作製手法は、アルカリ封入量の均一化および小型セルの高い生産性を利点とするが、ガラスワーク法に替わる手法としてそのまま SERF 型 OPAM 用の小型セルの作製手法として適用することが出来ない。

II. キャビティ外で生成したアルカリ金属を導入するタイプ

2012 年に NIST により脳磁計測への応用可能性が示された SERF 型 OPAM で用いられた小型セルは、前述の CSAC 用のセルとは異なるアルカリ金属の封入方法で作製されている[43-44]。

Step 1. キャビティ外のガラス容器内で下記の化学反応式により Rb を生成する(図 1-6 (b))



Step 2. 10^{-5} Pa 以下の真空中でアルカリ金属を保持したガラス容器を加熱し Rb を蒸気化させてキャビティ内に導入する(図 1-6 (c)).

Step 3. バッファガス中で、陽極接合によりキャビティを封止する(図 1-6 (d)).

本手法は、下記の利点を有する。

(利点 1) ガラスワーク法同様、キャビティ外で多量の試料を用いてアルカリ金属を生成することが出来るため、多量のアルカリ金属の生成が容易である。

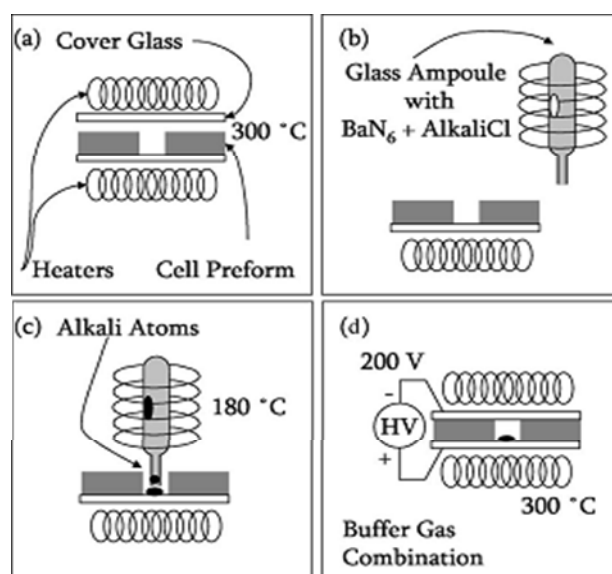


図 1-6. SERF 型 OPAM 用の小型セル作製手法 (a) セル構成, (b) アルカリ金属生成, (c) キャビティ内に導入, (d) 陽極接合[43].

(利点 2) ガラスワーク法同様、アルカリ金属導入後の最終工程で封止を行うためアウトガスの分圧を低減することが可能である。

一方で、下記の課題を有する。

(課題) 真空チャンバ内でアルカリ金属をキャビティ内に導入した後、アルカリ金属を大気に曝すことなくバッファガス雰囲気中でキャビティの封止を行うことが出来る専用に設計された特殊な接合装置を必要とし、キャビティ毎に搭載する試薬量や加熱温度のバラつきを低減した小型セルを高い生産性で作製することが困難である。

このようなキャビティ外からアルカリ金属を導入するタイプの手法と比較して、微細加工技術で扱いやすい空気中で安定な固形試料をキャビティ内に封止後に化学反応によりアルカリ金属を生成するタイプのセル作製手法は、アルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性向上の点で有利であり、ガラスワーク法の課題を解決することが出来る[4]。しかし、このタイプの手法において、セル内へのアルカリ金属封入量が少ない場合、1.1.1 で述べた通り SERF 型 OPAM で必要とされる高密度なアルカリ金属蒸気を長時間維持することが困難である。そこで、多量のアルカリ金属をキャビティ内で生成出来る高効率なアルカリ金属生成試料が必要である。試料は、レーザー光の障害にならないよう、セル内でレーザー光の交差部を避けて搭載される。そのため、セル容積に対する試料体積の比が小さく、試料搭載部分が小型化の妨げにならないことが重要である。さらに試料には、一般的な接合装置に備え付けられているヒーターを活用可能な 300 °C 程度の低温反応、SERF 型 OPAM の実用化を考慮した磁気ノイズ源、環境規制物質フリーが求めら

れる。

また、キャビティ封止後のアルカリ金属生成反応でセル内にアウトガスが残留すると、1.1.1 で述べた通り SERF 型 OPAM で必要とされる高密度なアルカリ金属蒸気を使用時の加熱だけでは実現することが困難である。そこで、キャビティ内でのアルカリ金属生成反応で発生する残留アウトガスを低減可能な新規な封止手法が求められている。この封止手法には、磁気ノイズとならないメタルフリー、リークによる空気混入を防ぐ高い気密性も重要である。

1.2 本研究の目的

本研究では、極低温状態を必要とすることなく微弱な磁場を計測出来る SERF 型 OPAM の実用化に向けた要素技術の確立を行う。具体的には、密度 10^{19} atoms/m³ 以上のアルカリ金属蒸気が長時間維持される小型セルを微細加工技術により作製するため下記 2 つの要素技術を提案し、それらの有用性を検証することを目的とする。

I. アルカリ金属ソースタブレット(AMST; Alkali Metal Source Tablet)

AMST は形状がタブレット状の基材が有する微細構造の表面に、300 °C 程度の低温でアルカリ金属を生成するアジ化バリウム(BaN_6)とアルカリ金属の塩化物の混合試薬を析出させた試料である。表面積の広い微細構造表面を試薬の析出足場とすることで、溶解度の異なる 2 種類の試薬の接触率を向上させ、アルカリ金属の高効率な生成を可能にする。

II. ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路気密封止技術

セルを構成する部品の接合界面に形成したマイクロ流路を用いてセル内で発生するアウトガスの排気及びバッファガスのキャビティ内への導入を行った後、ガラスフリットリフローによりマイクロ流路を封じることで気密封止を行う封止技術である。封止材料としてガラスフリットを用いることでメタルフリー、高気密封止を実現する。

1.3 本論文の構成

第 2 章では、AMST のコンセプトである、表面積の大きな微細構造表面に試薬を析出することで、フラットな面に析出させる方法に比べ、アルカリ金属の生成効率が高くなることを検証する。まず、試薬の選定、微細構造を析出の足場として用いる理由を述べ、多孔質アルミナと Si ピラーを用いた AMST を提案する。次に、微細構造による表面積増大が生成効率に与える影響を検証するために行う K 生成効率の表面積依存性評価実験方法を説明する。最後に実験結果を示すと共に、X 線分光分析による試薬析出後の多孔質アルミナ断面および SEM による試薬析出後の Si ピラーの観察結果から生成効率の違いが生じるメカニズムを考察する。

第 3 章では、十分なアウトガスの低減および効率的なバッファガス導入を実現するための犠牲マイクロ流路の設計指針を解析的に明らかにする。まず、犠牲マイクロ流路気密封止技術の概要を説明する。続いて、10 mm 角のガラスキューブを用いたセル作製プロセスにおける雰囲気制御に関する要求条件を考慮した、犠牲マイクロ流路の最小断面寸法を見積もる。犠牲マイクロ流路の作製方法として、接合界面に KOH 異方性ウェットエッチングを用いて犠牲マイクロ流路を加工する「Si 流路」と、フォトレジストを犠牲層としてガラスフリット層内にマイクロ流路を設ける「ガラスフリット製流路」を提案する。次にこれら 2 つの犠牲マイクロ流路について、形成可能な流路断面形状をパラメータとして、樹脂流動解析を応用したガラスフリットリフロー解析を行う。解析結果に基づいて流路作製方法および断面形状の異なる流路間で犠牲マイクロ流路の封じ易さを比較する。最後に犠牲マイクロ流路の封じ易さに違いが生じるメカニズムを考察する。

第 4 章では、ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路の気密封止性能を検証する。まず、第 3 章の結果に基づいて Si 流路を有する実験サンプルを作製する。温度と圧力をパラメータとした犠牲マイクロ流路へのガラスフリットリフロー実験により犠牲マイクロ流路を封じる最適な温度、荷重を明らかにする。続いて、明らかにした最適な温度、荷重を用いて Si 流路の封止を行い、作製した実験サンプルの真空封止を行う。要求されるリークレート約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下の気密性評価が可能な高分解能 He リークテストの原理、実験装置の構成、妥当性評価結果について述べた後、リークテスト結果を示す。リークテスト結果から、提案する犠牲マイクロ流路封止技術により達成可能な気密性について考察する。

第 5 章では、AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術の 2 つの要素技術を用いた新規なセル作製手法を用いて K を封入したセル(K セル)を作製し、提案手法のセル作製における有用性を検証する。まず、セル作製プロセスにおける温度要件を満たすために、AMST を用いた K の生成工程及び犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いた封止工程におけるセル構造の熱設計を ANSYS 伝熱解析により行う。続いて提案するセル作製手法を用いて K セルを作製する。作製したセルに対して吸光度測定および K 薄膜の厚み測定を行い、2 つの要素技術の有用性を検証する。さらに磁気ノイズを計測することで作製した K セルが OPAM として使用出来ることを検証し、ガラスワーク法で作製した K セルの磁気ノイズとの差について考察する。

第 6 章では、本研究で得られた成果と、残された課題、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] <https://stw.mext.go.jp/20110328/superconducting/resource/print.pdf>.
- [2] K. Nakamura, T. Toki, N. Mochizuki, M. Asada, J. Ishibashi, Y. Nogi, S. Yoshikawa, J. Miyazaki, K. Okino, “Discovery of a new hydrothermal vent based on an underwater, high-resolution geophysical survey, Deep Sea Research Part I”, *Oceanographic Research Papers*, Vol. 74, pp. 1–10, 2013.
- [3] A. Edelstein, J. Burnette, G. Fischer, S. Cheng, W. Egelhoff, P. Pong, R. McMichael, E. Nowak “Advances in magnetometry through miniaturization”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* , Vol. 26, pp.757–762, 2008.
- [4] N. Smith, F. Jeffers, J. Freeman, “A high-sensitivity magnetoresistive magnetometer,” *Journal of Applied Physics* , Vol. 69, pp. 5082–5084, 1991.
- [5] D. Eckert, R. Grössinger, M. Doerr, F. Fischer, A. Handstein, D. Hinz, H. Siegel, P. Verges, K. Müller, “High precision pick-up coils for pulsed field magnetization measurements”, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 295, pp. 705–708, 2001.
- [6] F. Primdahl, “The fluxgate magnetometer”, *Journal of Physics E: Science Instruments*, Vol.12, pp. 241–253, 1979.
- [7] D. Drung, C. Assmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede, T. Schurig, “Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors”, *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on* , Vol.17, pp.699–704, 2007.
- [8] J. Knuutila, S. Ahlfors, A. Ahonen, J. Hallstrom, M. Kajola, O. Lounasmaa, V. Vilkmann, C. Tesche, “Large-area low-noise seven-channel dc SQUID magnetometer for brain research,” *Review of Scientific Instruments* , Vol.58, pp.2145–2156, 1987.
- [9] R. Henson, E. Mouchlianitis, K. Friston, “MEG and EEG data fusion: Simultaneous localisation of face-evoked responses”, *NeuroImage*, Vol. 47, pp. 581–589, 2009.
- [10] <http://www.elektro.co.jp/products/functionalmapping.html>
- [11] R. Corridori, “Lead in alloys as a superconductor and thermal conductor in devices that depend on superconductivity for their operation”, *European Coordination Committee of the Radiological, Electromedical and Healthcare IT Industry*, 2012.
- [12] D. Budker, M. Romalis, “Optical magnetometry”, *Nature Physics*, Vol.3, pp. 227–234, 2006.
- [13] S. Seltzer, “Developments in alkali-metal atomic magnetometry”, *Dissertation Princeton University*, 2008.
- [14] I. Kominis, T. Kornack, J. Allred, M. Romalis, “A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer”, *Nature*, Vol. 422, pp. 596–599, 2003.
- [15] M. Balabas, D. Budker, J. Kitching, P. Schwindt, J. Stalnaker, “Magnetometry with millimeter-scale antirelaxation-coated alkali-metal vapor cells”, *Journal of the Optical*

- Society of America B*, Vol. 23, pp. 1001–1006, 2006.
- [16] K. Okano, A. Terao, K. Ban, S. Ichihara, N. Mizutani, T. Kobayashi, “Development of high-sensitivity portable optically pumped atomic magnetometer with orthogonal pump and probe laser beams”, in *proceeding of Sensors2012*, pp. 239–242, 2012.
- [17] S. Knappe, V. Velichansky, H. Robinson, J. Kitching, L. Holberg, “Compact atomic vapor cells fabricated by laser-induced heating of hollow-core glass fibers”, *Review of scientific Instruments*, Vol. 74, pp. 3142–3145, 2003.
- [18] S. Du, M. Squires, Y. Imai, L. Czaia, R. Saravanan, V. Bright, J. reichel, T. Hänsch, D. Anderson, “Atom-chip Bose-Einstein condensation in a portable vacuum cell”, *Physical Review A*, Vol. 70, 053606, 2004.
- [19] J. Allred, R. Lyman, T. Kornack, M. Romalis, “A high-sensitivity atomic magnetometer unaffected by spin-exchange relaxation”, *Physical Review Letters*, Vol. 89, 130801, 2002.
- [20] Ulvac, Inc, “Sinkuu Handbook (Handbook of Vacuum)”, Ohmsha, Tokyo , pp. 52 , 2002.
- [21] P. Atokins 著, 千原秀昭訳, “アトキンス物理化学(下)第 2 版”, 東京化学同人, 2001.
- [22] 江刺正喜, 藤田博之, 五十嵐伊勢美, 杉山進, “「マイクロマシニング」とマイクロメカトロニクス”, 培風館, 1992.
- [23] L. Fan, Y. tai, R. Muller, “IC-processed electrostatic micromotors”, *Sensors and Actuators*, Vol. 20, pp. 41–47, 1989.
- [24] R. Sawada, E. Higurashi, “Technology for MEMS commercialization: Current status and future prospects”, *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, Vol. 76, pp. 491–497, 2010.
- [25] S. Knappe, V. Shah, P. Schwindt, L. Hollberg, J. Kitching, L. Liew, J. Moreland, “A microfabricated atomic clock”, *Applied Physics Letteres*, Vol. 85, pp. 1460–1462, 2004.
- [26] R. Lutwak, D. Emmons, W. Riley, R. Garvey, “The chip-scale atomic clock-coherent population trapping vs. conventional interrogation”, in *proceeding of 34 th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Meeting*, pp. 539–550, 2002.
- [27] B. Dalton, R. Mcduff, P. Knight, “Coherent Population Trapping”, *International Journal of Optics*, Vol. 32, pp. 61–70, 1985.
- [28] E. Eklund, A. Shkel, S. Knappe, E. Donley, J. Kitching, “Glass-blown spherical microcells for chip-scale atomic devices”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 143, pp. 175–180, 2008.
- [29] M. Perez, U. Nguyen, S. Knappe, E. Donley, J. Kitching, A. Shkel, “Rubidium vapor cell with integrated Bragg reflectors for compact atomic MEMS”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 154, pp. 295–303, 2008.

- [30] M. Kwakernaak, S. Lipp, S. McBride, P. Zanzucchi, W. Chan, V. Khalfin, H. An, R. Whaley, Jr., B. Willner, A. Ulmer, J. Li, T. Davis, A. Braun, J. Abeles, “Components for batch-fabricated chip-scale atomic clocks”, in *proceeding of 36th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Meeting*, pp. 355–367, 2004.
- [31] M. Zhu, L. Cutler, J. Berberian, J. DeNatale, P. Stupar, C. Tsai, “Narrow linewidth CPT signal in small vapor cells for chip scale atomic clocks”, in *proceeding of 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and frequency Control Joint 50th Anniversary Conference*, pp.100–103.
- [32] C-H. Lee, H. Guo, S. Radhakrishnam, A. Lal, C. Szekely, T. McClelland, A. Pisano, “A batch fabricated rubidiumvapor resonance cell for chip-scale atomic clocks”, in *proceeding of Solid State Sensors, Actuators and Microsystems Workshop (Hilton Head 2004)*, pp. 23–26, 2004.
- [33] L. Liew, J. Moreland, V. Gerginov, “Wafer-level filling of microfabricated atomic vapor cells based on thin-film deposition and photolysis of cesium azide”, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, 114106, 2007.
- [34] F. Vecchio, V. Venkatraman, H. Shea, T. Maeder, P. Ryser, “Dispensing and hermetic sealing Rb in a miniature reference cell for integrated atomic clocks”, in *proceeding of Eurosensors XXIV*, pp. 367–370, 2010.
- [35] S. Radhakrishnan, A. La, “Alkali metal-wax micropockets for chip-scale atomic clocks”, in *proceeding of the 13th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2005)*, pp. 23–26, 2005.
- [36] R. Straessle, M. Pellaton, C. Affolderbach, Y. Pétremand, D. Briand, G. Milet, N. Rooij, “Low-temperature indium-bonded alkali vapor cell for chip-scale atomic clocks”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, 064501/1–8, 2013.
- [37] L. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, “Microfabricated alkali atom vapor cells”, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp. 2694–2696, 2004.
- [38] M. Mescher, R. Lutwak, M. Varghese, “An ultra-low-power physics package for a chip-scale atomic clock”, in *proceeding of the 13th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2005)*, pp.311–316.
- [39] M. Hasegawa, R. Chutani, C. Gorecki, R. Boudot, P. Dziuban, V. Giordano, S. Clatot, L. Mauri, “Microfabrication of cesium vapor cells with buffer gas for MEMS atomic clocks”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 167, pp. 594–601, 2011.
- [40] L. Nieradko, C. Gorecki, J. Dziuban, A. Douahi, V. Giordano, J. Beugnot, S. Guérandel, M. Moraja, “From the implementation to the characterization and assembling of microfabricated optical alkali vapor cell for MEMS atomic clocks”, in *proceeding of the 14th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems*

(*Transducers 2007*), pp.45–48.

- [41] DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- [42] S. Knappe, V. Gerginov, P. Schwindt, V. Shah, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, “Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability”, *Optical Letters*, Vol. 30, pp. 2351–2353, 2005.
- [43] T. Sander, J. Preusser, R. Mhaskar, J. Kitching, L. Trahms, S. Knappe, “Magnetoencephalography with a chip-scale atomic magnetometer”, *Biomedical Optics Express*, Vol. 3, pp.981–990, 2012.
- [44] S. Radhakrishnan, A. La, “Alkali metal–wax micropockets for chip-scale atomic clocks”, in *proceeding of the 13th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2005)*, pp. 23–26, 2005.
- [45] R. Straessle, M. Pellaton, C. Affolderbach, Y. Pétremand, D. Briand, G. Miletì, N. Rooij, “Low-temperature indium-bonded alkali vapor cell for chip-scale atomic clocks”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, 064501/1–8, 2013.

第2章 アルカリ金属ソースタブレット AMST

2.1 はじめに

10^{-16} T 以下の微弱な磁場を測定出来る SERF(Spin Exchange Relaxation Free)型 OPAM(Optically Pumping Atomic Magnetometer)の実用化に大きな期待が寄せられている[1]. OPAM ではアルカリ金属を、光学窓を有するセルと呼ばれるキャビティ内に封止し動作時に加熱により気化させる[2]. 近年、複数の研究グループから微細加工技術によるセル作製手法が報告されている[3]. 微細加工技術による従来のセル作製手法において、アルカリ金属は様々な方法で生成されている. Vecchio らの手法では、ドデカン液中でピペットを用いてアルカリ金属をキャビティ内に移す[4]. Liew らの手法では、アジ化バリウム(BaN_6)とアルカリ金属の塩化物の混合試薬をキャビティ内壁に析出させ加熱によりアルカリ金属を還元する[5]. Nieradko らの手法では、 Zr_3Al_2 粉末とアルカリ金属の六価クロム塩粉末をニクロム被覆で包んだ固形試料をキャビティ内で加熱しアルカリ金属を還元する[6]. 上述の Liew ら Nieradko らの手法のように微細加工技術で扱いやすい空气中で安定な試料を用いてキャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成するセル作製手法が、既存の微細加工技術、設備を活用出来ることからアルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性向上の点で有利である. 一方で、アルカリ金属蒸気はアウトガスによる酸化およびガラス壁への拡散により消費される. 消費されたアルカリ金属蒸気の方は、セル内壁に付着させたアルカリ金属の蒸気化によって補うことで飽和状態が維持される. そのため、キャビティ内で化学反応により生成されるアルカリ金属量が少なく、セル内へのアルカリ金属封入量が少ない場合、SERF 型 OPAM で必要とされる 10^{19} atoms/ m^3 以上の高密度なアルカリ金属蒸気を長時間維持することが困難である. そこで、多量のアルカリ金属をキャビティ内で生成出来る試料が求められている. また、試料は、レーザー光の障害にならないよう、セル内でレーザー光の交差部を避けて搭載される. そのため、セル容積に対する試料体積の比が小さく、試料搭載部分が小型化の妨げにならないことが重要である. これらより、試料には高効率なアルカリ金属生成が必要である. さらに一般的な接合装置で加熱可能な 300°C 以下でのアルカリ金属生成反応、世界中での SERF 型 OPAM 使用に適応するために環境規制物質フリーが求められる[7].

本研究では、これらの要求条件を満たす新規な試料として微細構造を有するタブレット型の AMST(Alkali Metal Source Tablet)を提案する. 本章では AMST の概要、試薬の選定、微細構造を析出の足場として用いる理由を述べ、多孔質アルミナと Si ピラーを用いた AMST を提案する. 続いて表面積をパラメータとした生成効率の比較実験により、微細構造による表面積の増大が生成効率に与える影響を検証する. X 線分光分析による試薬析出後の多孔質アルミナ断面の観察および SEM による試薬析出後の Si ピラーの観察を行い、生成効率が微細構造の表面積に依存するメカニズムを考察する.

2.2 AMST の概要

AMST はタブレット状の基材が有する微細構造の表面にアルカリ金属を生成する試薬を析出させた試料であり、300 °C 程度の低温でアルカリ金属を生成する。本研究では、アルカリ金属として K を使用するため、塩化カリウム(KCl)を用いた。

I. 試薬

AMST で反応させる試薬として、空気中での安定性と反応温度の低さから(アジ化バリウム)BaN₆とアルカリ金属の塩化物の混合試薬を用いる。本研究ではアルカリ金属としてスピン破壊断面積がアルカリ金属の中で最小なことから、高密度化によるスピン緩和抑制効果が最大の K を用いる。BaN₆と KCl は下記の化学反応式に従って2段階で反応する[8]。まず1段階目の反応は120 °C 以上で起こる Ba と N₂ への分解反応であり、2段階目の反応は200 °C 以上で起こる Ba を還元剤とした、KCl からの K 還元反応である。



II. 基材

微細構造表面への試薬の析出は、下記手順で行う。

- Step 1. KCl 飽和水溶液(3.5mol/l)と、BaN₆飽和水溶液(0.35mol/l)を作製する。
- Step 2. モル比が KCl : BaN₆= 2 : 1 になるよう KCl 水溶液 1 ml に対して BaN₆ 水溶液 5 ml の比率で混合水溶液を作製する。
- Step 3. マイクロピペットを用いて微細構造の隙間に混合水溶液を浸潤させる。
- Step 4. 真空中で乾燥を行い微細構造表面に試薬を析出させる。

Step 4 で溶媒が減少する過程において、溶解度の低い試薬は速く析出される。BaN₆ の溶解度は 7.75 g/100g-H₂O, KCl の溶解度は 26.1 g/100g-H₂O であり、BaN₆ 層の上に KCl 層が形成された2層構造となることが推察される。K 生成反応は分子の接触部分で起こるので、析出させる足場の表面積が大きい方が、試薬の接触面積が大きくなり、生成効率が高くなることが期待される。そこで本研究では、試薬を析出させる基材の表面を微細構造とした。微細構造として多孔質とマイクロピラー配列構造が考えられる。微細構造を形成する基材として、OPAM 用のセル作製に用いることを想定して、下記の要件を全て満たす材料が求められる。

- BaN₆, KCl と反応しない材料であること
- BaN₆ と KCl の最高加熱温度として想定される 500 °C の耐熱性を有すること
- 1 段階目の分解で生じる Ba および生成される K が酸化されないよう、加熱により放出されるアウトガスが少ないこと
- 試薬に効率的に伝熱出来るよう、高い熱伝導率を有すること
- 磁気ノイズにならないよう、高い電気抵抗率を有すること[9]

これらの条件を満足する基材としてアルミナ、および Si を選択した(表 2-1)。多孔質

をアルミナに、マイクロピラー配列構造を Si に形成した。以後、それぞれの AMST を、多孔質アルミナ、Si ピラーと表記する。多孔質アルミナ、Si ピラーそれぞれの外観写真を図 2-1 に示す。Si ピラーの外郭には析出作業時の溶液の漏出防止用の幅 300 μm の壁を設けた。

表 2-1 基材の物性値[10].

Substrate		Alumina	Silicon
Melting point[°C]		2072	1414
Thermal conductivity [W/m]	25 °C	36	156
	500 °C	20.2	43
Resistivity [Ωcm]		1.0×10^{12}	1.0×10^1

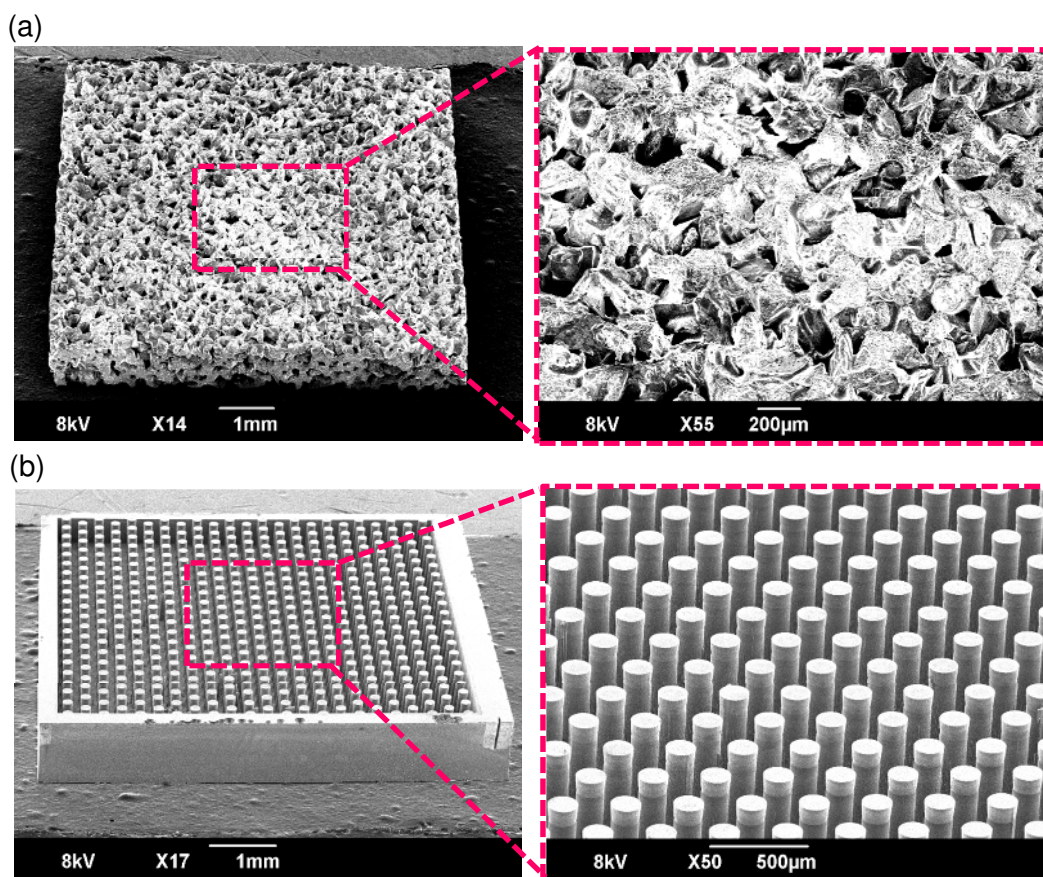


図 2-1 多孔質アルミナ、Si ピラーの外観 (a) 多孔質アルミナ, (b) Si ピラー.

2.3 生成効率の比較実験

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 AMST の作製

表面積増大の効果を評価するための指標として表面積比を下記のように定義した。

$$\text{表面積比} = \frac{\text{試薬が析出される全表面積}}{\text{見かけの表面積}} \quad (2-3)$$

ここで、見かけの表面積とは、微細構造を無視した外形寸法に基づく表面積であり、フラットな基板の表面積に等しい。以下では、多孔質アルミナと Si ピラーの表面積比の算出方法を述べる。

I. 多孔質アルミナ

多孔質アルミナは、微細構造間の空隙が繋がっているため基材の片面に付与された溶液が全ての面に浸潤し試薬が析出される。見かけの表面積 S_{bulk} は次式で表される。

$$S_{bulk} = 2d^2 + 4h_1d \quad (2-4)$$

ここで、 d は基材表裏の正方形の 1 辺の長さ、 h_1 は基材厚みである。微細構造間の空隙を円筒形の孔が基材を貫通していると仮定してモデル化した。微細構造の全表面積 S_{tot} は次式で表される。

$$S_{tot} = \pi RL \quad (2-5)$$

ここで、 R は円筒の直径、 L は全ての円筒の合計長さであり、次式で表される。

$$L = \frac{cV}{\pi \left(\frac{R}{2} \right)^2} \quad (2-6)$$

ここで、 c は空隙率、 V は基材体積である。

II. Si ピラー

Si ピラーではピラーが形成されていない裏面と溶液漏出防止用の側壁を設けた側面には溶液が浸潤しないため、見かけの表面積 S_{bulk} は次式で表される。

$$S_{bulk} = d^2 \quad (2-7)$$

溶液が浸潤する円柱側面と円柱上面および、円柱間の底面を合わせた全表面積 S_{tot} は次式で表される。

$$S_{tot} = \pi Rnh_2 + d^2 + 4(d - 2w)h_2 \quad (2-8)$$

ここで、 R はピラーの直径、 n はピラー本数、 h_2 はピラー高さ、 w は溶液漏出防止用の

側壁の幅であり 300 μm である。表 2-2 に、多孔質アルミナ、Si ピラーそれぞれの微細構造の仕様を示す。多孔質アルミナの平均孔径、孔数、空隙率はサプライヤー(株ミテック)が公表している値を用いた。入手可能な多孔質アルミナの空隙率は 30 % であり、7 mm 角、1 mm 厚のタブレット状の基材の空隙容積は 15 μl であった。Si ピラーの配置概要図を図 2-2 に示す。Si ピラーの作製方法を付録 A1.1 に、プロセスレシピを付録 A1.3 にそれぞれ示す。

作製した多孔質アルミナ、Si ピラーへの試薬の析出方法を付録 A1.2 に、プロセスレシピを付録 A1.4 にそれぞれ示す。本実験では溶液の浸潤性を高めるために多孔質アルミナ、Si ピラー共に、析出プロセス前に酸素プラズマによる親水化処理を施した。溶液の滴下と乾燥を 6 回繰り返した。15 μl の混合水溶液には約 330 μg の K が含まれるため析出させた試薬に含まれる K は約 2 mg である。析出後の AMST の外観と SEM 写真を図 2-3(b)(c)にそれぞれ示す。図 2-1 に示す析出前の微細構造表面と比較すると試薬が析出されていることが確認出来る。

表 2-2 微細構造の仕様。

(a) 多孔質アルミナ

Pore size [μm]	2.1	6	16	60	170	580
Size [mm \times mm \times mm]	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1
Number (pore)	3 \times 10 ⁹	1 \times 10 ⁸	7 \times 10 ⁶	1 \times 10 ⁵	60000	100
Volume [mm ³]	15	15	15	15	15	15
Surface area [mm ²]	27930	9800	3675	980	348	103
Ratio of surface to silhouette	570	200	75	20	7.1	2.1

(b) Si ピラー

Diameter of pillar [μm]	20	40	80	160	320	640	Flat
Size [mm \times mm \times mm]	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1	7 \times 7 \times 1
Number (pillar)	29600	7440	1880	460	110	25	0
Volume [mm ³]	15	15	15	15	16	16	0
Surface area [mm ²]	1549	809	439	246	150	102	49
Ratio of surface to silhouette	32	17	9.0	5.0	3.1	2.1	1.0

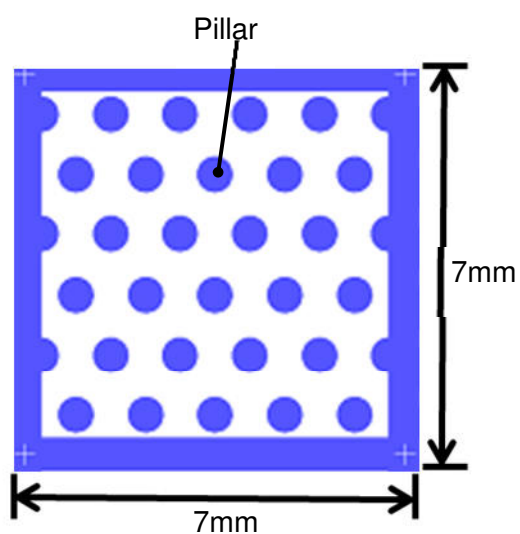


図 2-2 Si ピラー配置の概要；320 μm 径ピラー。

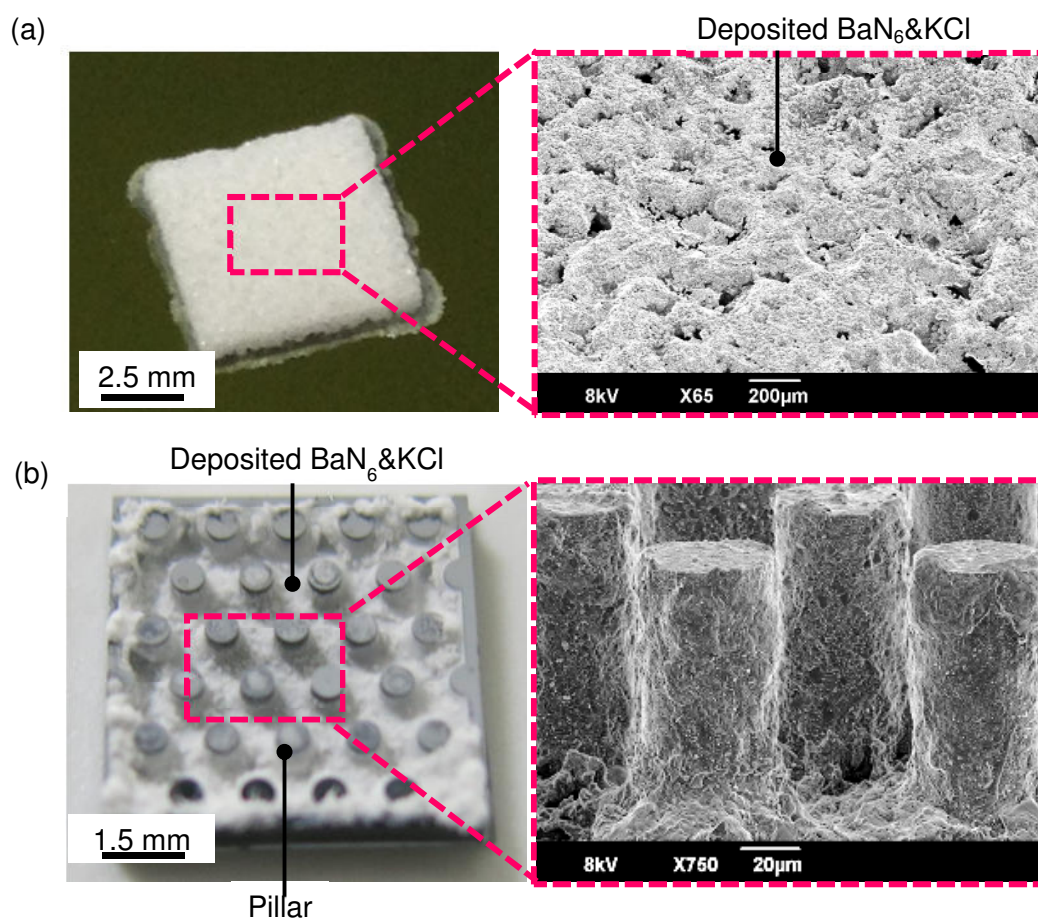


図 2-3 試薬析出後の AMST 概観 (a) 多孔質アルミナ, (b) Si ピラー。

2.3.1.2 K 生成

AMST からの K 生成効率を比較するための実験装置の概要を図 2-4 に示す。真空ポンプに接続したガラス管には AMST 設置のために 9 本の試験管が連結されている。各試験管の底に 1 枚の AMST を搭載出来る。試験管の内径は 7 mm 角の AMST を搭載するため 12 mm とした。試験管の底は偏平型となっており AMST をガラス管内壁に接触させて伝熱性を確保することで加熱時の AMST の温度制御性を高めた。合計 9 本の試験管のうち、8 本に混合試薬を析出した表面積比の異なる AMST を搭載した。残り 1 本には反応温度測定用に、K 型熱電対(KFC-50-200-200, (株)AMBE SMT)をセラミックペーストで固定したフラットなアルミナ基板を搭載した。試験管の先端はセラミックヒータ上の均熱用ステンレスプレートに加工された深さ 15 mm の溝に挿入した。溝と試験管との隙間には熱伝導性を高めるためにアルミナ粉末(ALO16PB, (株)高純度化学)を充填した。均熱性を高めるために断熱材(マイクロサーム, (株)日本マイクロサーム)のブロック体でステンレスプレートを覆った。真空装置には四重極型質量分析計(RGA200, スタンフォードリサーチシステムズ社)を取り付け、 H_2O 、 N_2 、 O_2 の分圧の経時変化を測定した。 H_2O と O_2 の分圧測定によりベーキングにより放出されるアウトガスの経時変化を測定し、 N_2 分圧を測定し BaN_6 の分解反応を判断した。

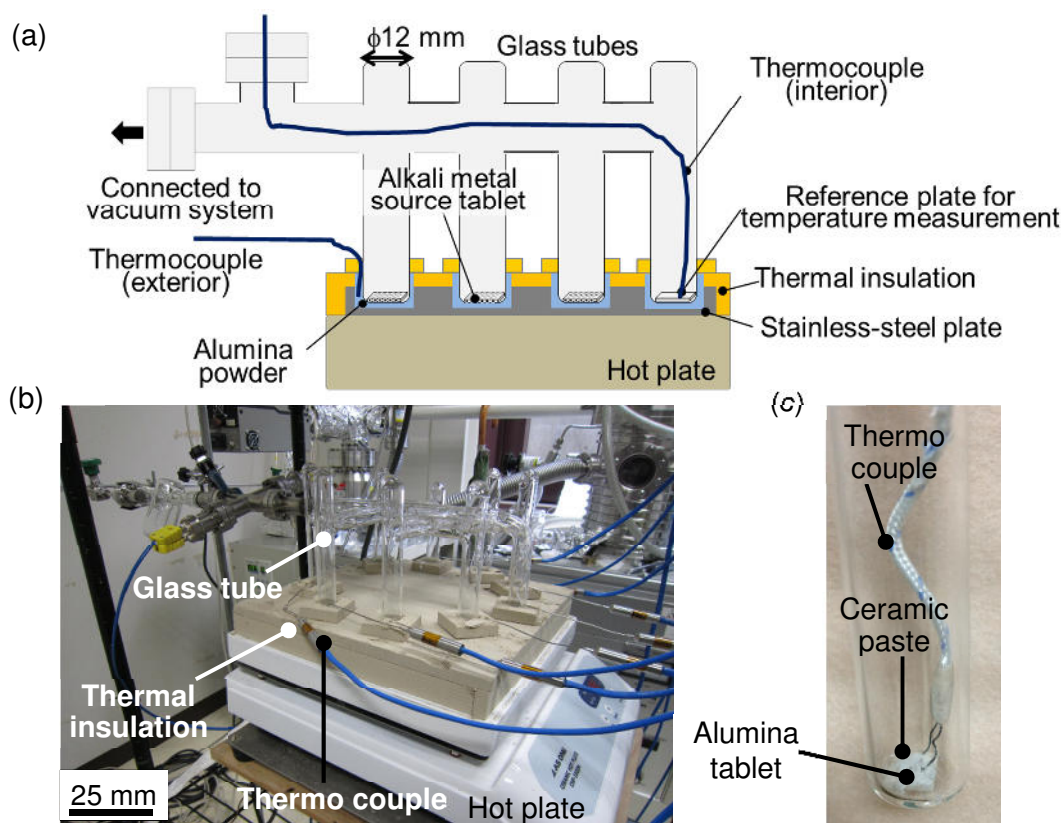


図 2-4 K 生成効率比較実験のセットアップ (a) 構成図, (b) 外観, (c) AMST 測温用熱電対.

K の生成実験は、下記の手順で行った。

- Step 1. ホットプレートとガラスチャンバに巻き付けたリボンヒーターでガラス管、試験管、AMST を 120 °C で 24 時間ベーキングを行い、約 10^{-5} Pa まで真空引き。
- Step 2. ホットプレートで AMST を 280 °C で 1 時間、加熱。
- Step 3. 試験管内壁の K が付着した箇所を切断し、K を超純水 50ml に溶解。
- Step 4. この水溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)(CIROS CCD, SPECTRO 社)により元素分析し、各試験管で生成した K を秤量。

本研究では試薬に含まれる約 2 mg の K に対する生成した K の質量の比率を生成効率と定義した。析出状態が生成効率に及ぼす影響を明らかにするために、反応前の多孔質アルミナとフラットな Si 基板断面の表層部分を SEM-EDS(エネルギー分散型 X 線分光法)により元素マッピングした。Si ピラーの表面は SEM により観察した。

2.3.2 実験結果

AMST を加熱中、銀色の金属光沢を有する薄膜が、試験管内壁へ付着する様子を確認した(図 2-5(a))。薄膜が付着し始めた時点の熱電対により測定した試験管内のフラットアルミナ基板の表面温度は 220 °C であった。ホットプレートの設定温度を 400 °C とした時、同基板の表面温度は加熱開始から約 1 時間で 320 °C の定常温度となった。

2.3.1 で定義した表面積比をパラメータとした K の生成効率結果を図 2-6 に示す。プロットは 3 回の実験結果の平均値でありエラーバーは最大値と最小値を示す。K の生成効率は、表面積比が 2~75、即ち 16 μm 以上の多孔質アルミナと全ての Si ピラーでフラットな Si 基板を上回った。多孔質アルミナ、Si ピラーともに、生成効率にはピークが存在し、生成効率は 320 μm の Si ピラーでフラットな Si 基板の約 5 倍、170 μm の多孔質アルミナで約 3 倍であった。一方で、表面積比が一定値以上では表面積比が高くなるに従い生成効率が低下した。また、同じ表面積比で比較すると、Si ピラーが多孔質アルミナよりも総じて高い生成効率となった。

微細構造表面への試薬の析出状態を調べるために行った SEM-EDS 分析の結果を図 2-7 に示す。(2)は基材、(3)、(4)はそれぞれ析出された KCl, BaN₆ の分布を示す。フラットな Si 基板では Si 基板上(図 2-7(a)-1)に Ba 層が約 100 μm の厚みで堆積し(図 2-7(a)-4), その上に KCl 層が約 100 μm の厚みで堆積していた(図 2-7(a)-3)。多孔質アルミナの中で最も低い生成効率を示した 2.1 μm 径の多孔質アルミナは、図 2-7(b)-1 に示す基材の表面付近に KCl が多く析出し(図 2-7(b)-3), BaN₆ は構造体内部にも広く析出していた(図 2-7(b)-4)。一方、多孔質アルミナの中で最も高い生成効率を示した 170 μm 径の多孔質アルミナは、基材表面の同じ領域に KCl と BaN₆ が析出していた(図 2-7(c)-3,4)。また、SEM 観察の結果、Si ピラーで最も低い生成効率を示した 20 μm 径の Si ピラーでは、ピラー径より大きい 100 μm 角以上の薄板形状の結晶がピラーを覆うように形成され

ていた(図 2-8(a)). 一方, Si ピラーの中で最も高い K の生成効率を示した $320\text{ }\mu\text{m}$ 径の Si ピラーでは, $20\text{ }\mu\text{m}$ 径の Si ピラーで見られたようなピラーを覆う結晶は形成されていなかった(図 2-8(b)).

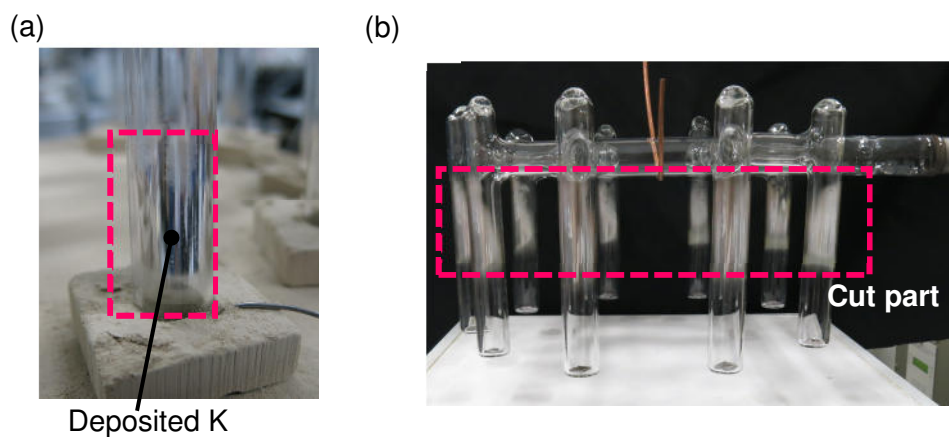


図 2-5 生成した K の試験管内壁面への付着の様子 (a) 発生直後の様子, (b) 反応終了後の全体写真.

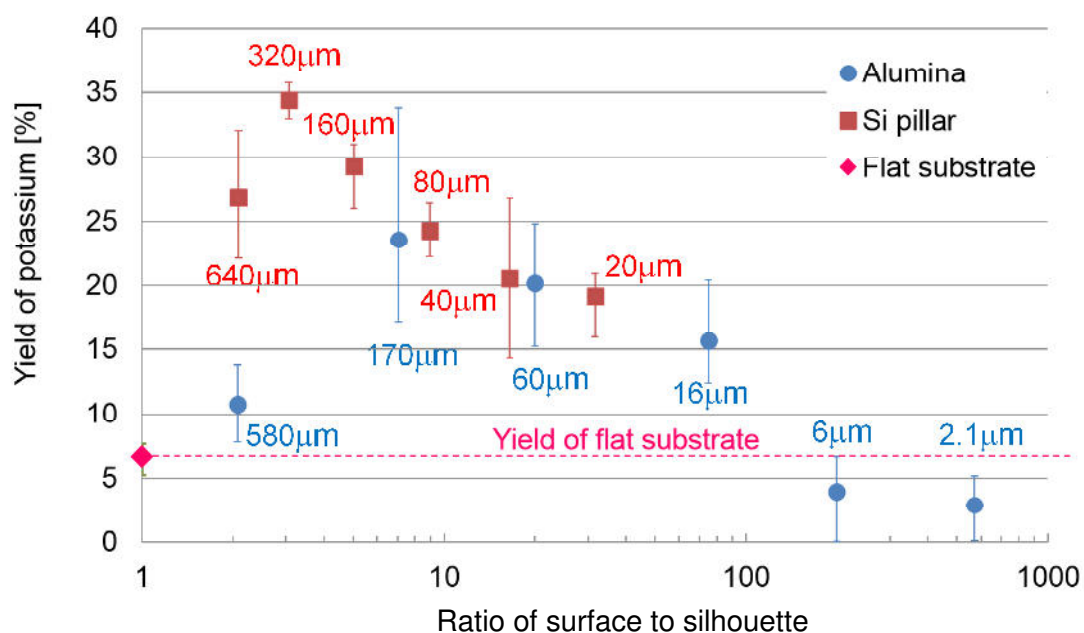


図 2-6 表面積比に対する K 生成効率の違い (横軸)表面積比, (縦軸)生成効率.

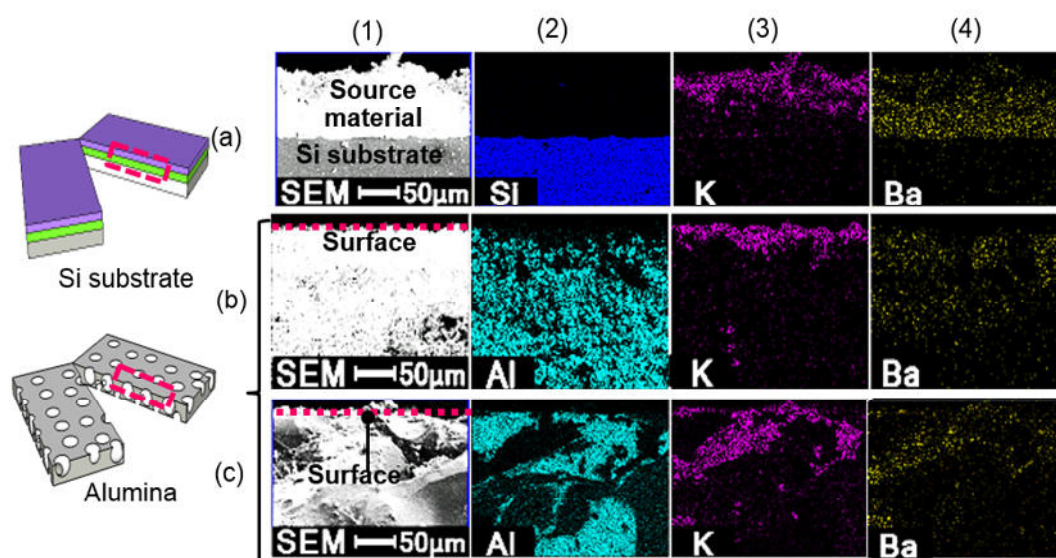


図 2-7 AMST 断面表層部分の SEM-EDS 分析結果 (a) フラットな Si 基板, (b) 2.1 μm の多孔質アルミナ, (c) 170 μm の多孔質アルミナ. (1) SEM 写真, (2) Al のマッピング, (3) K のマッピング, (4) Ba のマッピング. (模式図内の破線の囲い部分を観察した. SEM 写真内の破線の位置がタブレット表面を示す)

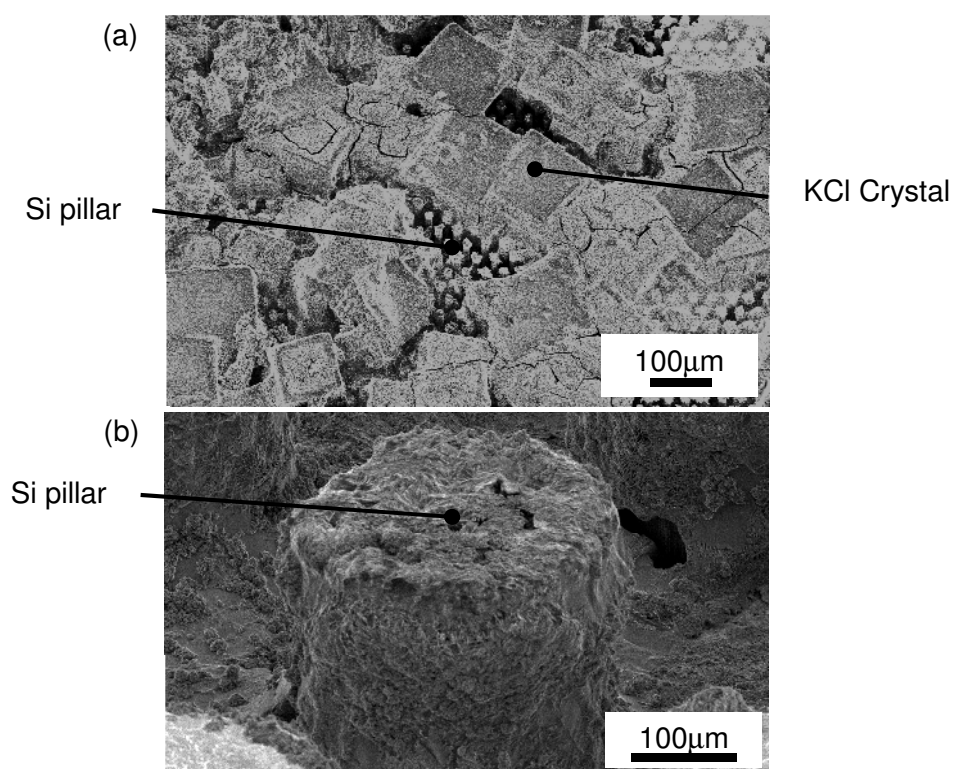


図 2-8 AMST 析出後の SEM 観察図 (a) 20 μm 多孔質アルミナ, (b) 320 μm ピラー.

2.3.3 考察

微細構造表面への試薬の析出状態が生成効率に及ぼす影響を考察する。フラットな Si 基板で生成効率が低かった要因は、図 2-7(a)の結果が示すように、推察通りに約 100 μm の厚みで 2 つの試薬が重なるように析出し、反応面積が小さかったためと考えられる。2.1 μm 径の多孔質アルミナと 20 μm 径の Si ピラーでは KCl の結晶が基材の表面(Si ピラーではピラーの上)に偏って析出していた。これが生成効率の低さの要因であると考えられる。

2.1 μm 径の多孔質アルミナと 20 μm 径の Si ピラーで見られた試薬の分離は、乾燥工程中、溶液が基材の表面方向に吸い上げられながら溶解度の低い BaN_6 が構造体の隙間で先に析出され、溶解度の高い KCl が基材表面付近で析出したために生じたと考えられる。溶液が表面方向に吸い上げられる原因としては、酸素プラズマによる親水化処理の際に、微細構造の奥において十分な密度でプラズマが発生しなかったため、微細構造の表面が十分に親水化されていなかったことが考えられる。170 μm 径の多孔質アルミナと 320 μm 径の Si ピラーでは試薬が分離せずに微細構造の広い表面上に一様に析出されていた。これにより、 BaN_6 と KCl の 2 つの試薬の接触面積が増大し、高い生成効率を得られたと考えられる。

Si ピラーが多孔質アルミナよりも総じて高い生成効率となった要因として、Si がアルミナより熱伝導率が約 5 倍高いため、試薬に効率的に伝熱されたと推察される。また、微細構造の上方が開放的な Si ピラーに対して、微細構造が入り組んでいる多孔質アルミナでは生成した K が微細構造に衝突し、一部が基材内に残留した可能性も考えられる。

2.4 まとめ

本章では低温でアルカリ金属の高い生成効率を実現するタブレット状の試料である AMST を提案した。試薬として空気中で安定、300 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で K を生成する BaN_6 と KCl の混合試薬を選定した。溶解度の異なる BaN_6 と KCl の析出膜は積層構造となる。一方、反応は 2 つの試薬の接触界面で起こるため、析出の足場を広くすることで、試薬の接触面積が広くなり反応効率が增大すると考えられる。そこで、析出させる足場を表面積の広い微細構造とした。微細構造を形成する基材として熱伝導率の高さ、耐熱性、試薬との反応性の低さ、電気抵抗率の高さ、アウトガスの少なさから、アルミナと Si を選定した。微細構造としてアルミナの場合は多孔質、Si の場合はマイクロピラーの配列構造を採用した。

微細構造による表面積の増大が生成効率に与える影響を検討するために、AMST を 320 $^{\circ}\text{C}$ 、真空中で 1 時間、加熱して K の生成を行い生成効率の定量評価を行った。その結果、孔径 16 μm 以上の多孔質アルミナと、全ての Si ピラーで、フラットな Si 基板の生成効率を上回った。これにより AMST のコンセプトである、微細構造を有する

基材表面に試薬を析出することでフラットな面に直接析出させる方法に比べ、高い生成効率が得られることを実証した。試薬の析出状態の観察により、生成効率が高かった孔径 $170\ \mu\text{m}$ の多孔質アルミナとピラー径 $320\ \mu\text{m}$ の Si ピラーでは、 BaN_6 と KCl が微細構造表面に一様に析出した。表面積の増大により試薬の接触面積が増大した結果、期待した通り生成効率が向上したと推察した。一方、生成効率が低かった孔径 $2\ \mu\text{m}$ の多孔質アルミナとピラー径 $20\ \mu\text{m}$ の Si ピラーでは、 BaN_6 が微細構造の表面に一様に析出されていたのに対して、 KCl は微細構造の表面ではなく基材表面に偏って $100\ \mu\text{m}$ 角以上の薄板形状の結晶となって析出して分離が生じた結果、生成効率が低下したと推察した。

参考文献

- [1] S. Seltzer, “Developments in alkali-metal atomic magnetometry”, *Dissertation Princeton University*, 2008.
- [2] K. Okano, A. Terao, K. Ban, S. Ichihara, N. Mizutani, T. Kobayashi, “Development of high-sensitivity portable optically pumped atomic magnetometer with orthogonal pump and probe laser beams”, in *Proceeding of Sensors2012*, pp. 239–242, 2012.
- [3] H. Dong, J. Fang, B. Zhou, J. Qin, S. Wan, “Review of atomic MEMS: driving technologies and challenges”, *Microsystem Technologies*, Vol. 16, pp.1683–1689, 2010.
- [4] F. Vecchio, V. Venkatraman, H. Shea, T. Maeder, P. Ryser, “Dispensing and hermetic sealing Rb in a miniature reference cell for integrated atomic clocks”, in *proceeding of Eurosensors XXIV*, pp. 367–370, 2010.
- [5] L. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, “Microfabricated alkali atom vapor cells”, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp. 2694–2696, 2004.
- [6] L. Nieradko, C. Gorecki, J. Dziuban, A. Douahi, V. Giordano, J. Beugnot, S. Guérandel, M. Moraja, “From the implementation to the characterization and assembling of microfabricated optical alkali vapor cell for MEMS atomic clocks”, in *proceeding of the 14th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2007)*, pp.45–48, 2007.
- [7] DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [8] J. Su, K. Deng, Z. Wang, D. Guo, “Microfabrication of ^{85}Rb Vapor Cell for Chip-Scale Atomic Clocks”, in *proceeding of the 2009 Joint Meeting of European Frequency and Time Forum and the IEEE International Frequency Control Symposium*, pp. 1016–1018, 2009.
- [9] S. Lee, M. Romalis, “Calculation of magnetic field noise from high-permeability magnetic shields and conducting objects with simple geometry”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 084904, 2008.
- [10] 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”, 丸善, pp.I-731, II-73,74, 611,612, 2004.

第3章 犠牲マイクロ流路気密封止技術

3.1 はじめに

10^{-16} T 以下の微弱な磁場を測定出来る SERF(Spin Exchange Relaxation Free)型 OPAM(Optically Pumping Atomic Magnetometer)の実用化に大きな期待が寄せられている[1]. OPAM ではアルカリ金属を、光学窓を有するセルと呼ばれるキャビティ内に封止し動作時に加熱により気化させる[2]. 近年、複数の研究グループから微細加工技術によるセル作製手法が報告されている[3]. 従来の微細加工技術によるセル作製手法は、アルカリ金属の生成と封止の順番で2通りに大別される. 1つはキャビティ内にアルカリ金属を導入した後、最後に封止を行うタイプである. このタイプにはキャビティ外からアルカリ金属を導入した後、陽極接合により封止を行う Knappe ら Eklund らの方法が挙げられる[4-5]. もう1つは封止後のキャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成するタイプである. このタイプにはキャビティ内にアジ化アルカリ金属を蒸着した後、光分解によりアルカリ金属を生成する Liew らの方法や、 Zr_2Al_3 粉末とアルカリ金属の六価クロム塩粉末をニクロム被覆で包んだ固形試料をキャビティ内に封止し、レーザー加熱により化学反応を起こしてアルカリ金属を生成する Nieradko らの方法が挙げられる[6-7].

後者の手法は、空气中で安定な試料を用いることが出来るため、既存の微細加工技術、設備を活用出来ることからアルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性向上の点で有利である. しかし、封止後のキャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成するためセル内にアウトガスが残留し、セル内に付着させたアルカリ金属表面を酸化させる. 付着させたアルカリ金属表面が酸化膜に覆われると磁気センサとして使用時の加熱温度程度では、酸化膜下に存在するアルカリ金属の蒸気化が妨げられ、飽和蒸気密度が低下するため SERF 型 OPAM 用のセルの要件である蒸気密度 10^{19} atoms/m³ 以上を実現することが困難である. そこで、キャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成する手法において残留アウトガスを低減可能な新規な封止手法が求められている. また、SERF 型 OPAM 用のセル作製手法の要素技術として、磁気ノイズとならないメタルフリーな材料を用いること、封止部からのリークによる空気混入を防ぐ高い気密性も重要である[8].

本研究では、これらの要求条件を満足する手法として、セルを構成する基板の接合界面に設けた流路を用いて、アウトガスのキャビティからの排気とバッファガスのキャビティ内への導入を行った後、加熱と加圧でガラスフリットを加熱軟化(リフロー)させて、流路を気密封止する犠牲マイクロ流路気密封止技術を提案する.

本章では、犠牲マイクロ流路の設計指針を解析的アプローチにより明らかにする. まず犠牲マイクロ流路気密封止技術の概要および封止材料としてガラスフリットを用いる理由を述べる. 続いて雰囲気制御に関する2つの要求条件、大気圧から 10^2 Pa ま

での粗引き及びバッファガス導入の所要時間として約 1 時間, およびアウトガス低減のための到達真空度 10^{-7} Pa 程度を考慮した犠牲マイクロ流路の断面寸法を設定する.

次に, 犠牲マイクロ流路の形成アプローチとして, 接合界面に犠牲マイクロ流路を加工する「Si 流路」と, ガラスフリット層内に犠牲マイクロ流路を設ける「ガラスフリット製流路」の 2 つのアプローチを提案する. これら 2 つのアプローチと形成可能な流路断面形状をパラメータとしたガラスフリットリフロー解析を行い, 犠牲マイクロ流路の封じ易さを比較する. これらの検討結果に基づいて犠牲マイクロ流路の封じ易さに違いが生じるメカニズムを考察し, 最適な犠牲マイクロ流路の形成アプローチ, 断面形状について述べる.

3.2 犠牲マイクロ流路気密封止技術の概要

3.2.1 封止方法

犠牲マイクロ流路気密封止技術の概要を図 3-1 に示し、セルの封止手順を下記に示す。セルは Si とガラスで構成され、接合界面に犠牲マイクロ流路とガラスフリット封止層が形成される。

- Step 1. ベーキングにより構成材料から放出されるアウトガスを、接合界面の犠牲マイクロ流路を通して排気する。
- Step 2. キャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成する。化学反応の気体状態の副生成物やアウトガスを、犠牲マイクロ流路を通して排気する。
- Step 3. キャビティの周囲をバッファガスで満たし、犠牲マイクロ流路を通してキャビティ内に導入する。
- Step 4. 接合界面のガラスフリットを加熱と加圧によりリフローさせ、犠牲マイクロ流路を封じる。

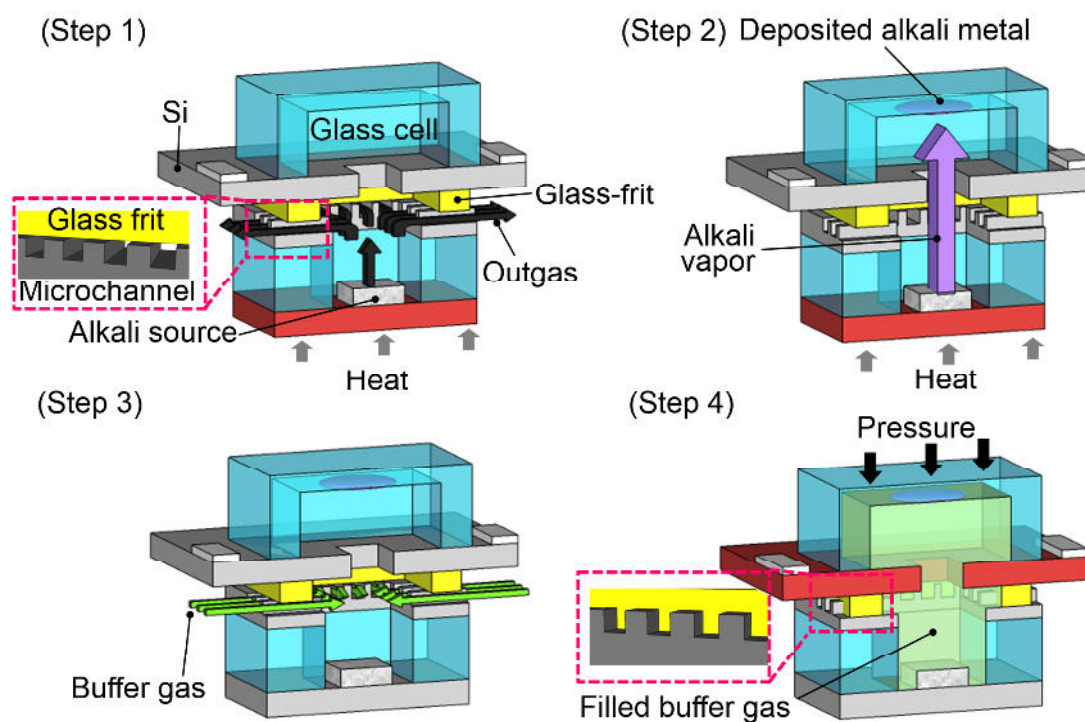


図 3-1 犠牲マイクロ流路気密封止技術概要 (Step 1) ベーキング, (Step 2) アルカリ金属生成, (Step 3) バッファガス封入, (Step 4) ガラスフリットリフロー封止。

3.2.2 封止材料

犠牲マイクロ流路気密封止技術の封止材料としてガラスフリットを用いる理由を述べる。犠牲マイクロ流路気密封止技術では、封止材料のリフローにより接合界面の犠牲マイクロ流路を封じるために、加熱により軟化し流動性が生じる封止材料が求められる。また、生体磁気計測で想定される寿命 10 年の間、封止欠陥からの空気混入によるアルカリ金属の酸化の防止、およびバッファガス圧変化が無視出来るよう高い気密性が求められる(気密性に関する要件は第4章で詳述)。微細加工技術で一般的に用いられる封止材料を図 3-2 に分類し、犠牲マイクロ流路気密封止技術への適用可能性について述べる。

I. 金属接合

金属接合には熱拡散による接合と合金を用いた接合がある[8-10]。熱拡散を用いた接合は表面粗さ数 nm 以下の平滑な金属面同士を接触させ、熱による固層拡散で金属結合を得る手法である。合金を用いた接合は、共晶や固液相互拡散等を利用して2種類の金属をそれぞれの融点よりも低温で化合物にすることで金属接合を得る手法である。接合層として蒸着やスパッタリング等により厚みが数百 nm 程度の金属薄膜を成膜する場合は、次節で詳述するように深さ 10 μm 以上の犠牲マイクロ流路を封じることが出来ない。

一方、金属粒子を混合したペーストを用いてスクリーン印刷でパターンニングした厚さ数十 μm の接合層を用いる方法では、接合界面の深さ 10 μm 以上の犠牲マイクロ流路を封じることが可能と考えられる。このような金属粒子を用いた接合法として、サブミクロン金粒子接合法等が提案されている[10-11]。サブミクロン金粒子接合法封止の封止温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度で、圧力(荷重/接合層面積)は 150 MPa 程度である。

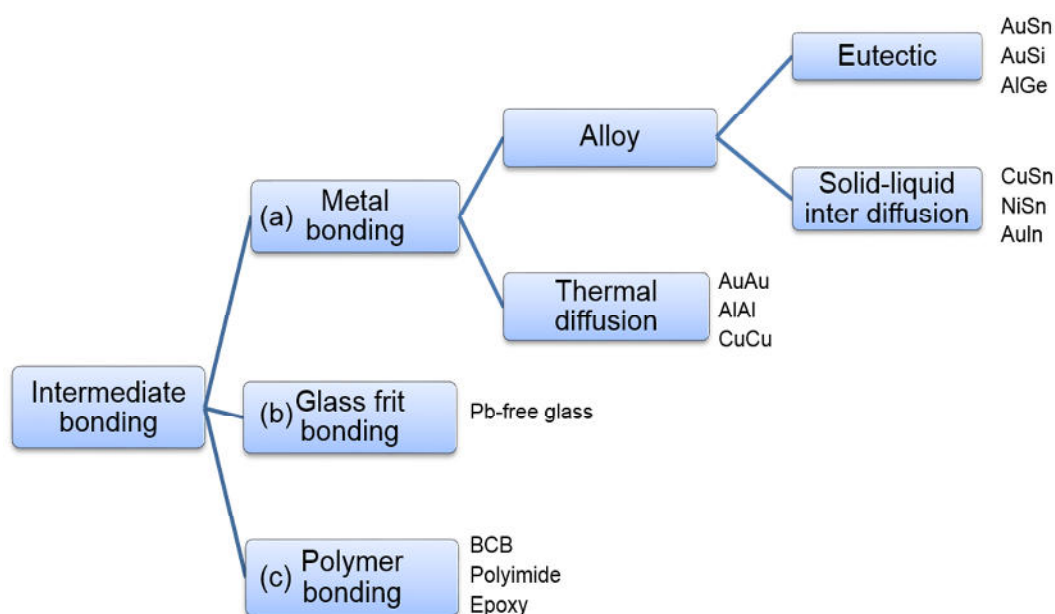


図 3-2 微細加工技術において一般的な封止手法 (a) 金属接合, (b) ガラスフリット接合, (c) ポリマー接合。

ところで、導電性の封止材料は、封止層パターンを円形断面形状の細線でモデル化すると、次式で表されるジョンソンノイズに起因する磁気ノイズ $B[T]$ を生じさせる[12].

$$B = \sqrt{\frac{3}{128}} \mu_0 \sqrt{kT\sigma R^2 d}^{-\frac{5}{2}} \quad (3-1)$$

ここで $\mu_0[H/m]$ は真空の透磁率, $k[J/K]$ はボルツマン定数で $1.3806488 \times 10^{-23}$, $T[K]$ は温度, $\sigma[1/\Omega \cdot m]$ は電気伝導率, $R[m]$ は細線断面の直径, $d[m]$ は測定領域(ポンプ・プローブレザー交差領域)からの距離である. 金属粒子から成る接合層を直径 $10 \mu m$ の細線としてモデル化し, ポンプ・プローブレザー交差領域端部から距離 0.5 mm の位置に配置した場合の接合層部に起因する局所的な磁気ノイズは, 前述の式(3-1)より, 約 1.5 fT である. セル全体の磁気ノイズは各点における磁気ノイズの積分値のため, セル全体としてはサブ fT に抑えることが可能と推察され, 磁気ノイズの観点からも使用可能である.

II. ガラスフリット接合

直径サブ μm の低融点ガラスパウダーを用いた接合であり, 封止層はスクリーン印刷により厚み 数十 μm , 幅 数百 μm で成膜される[13-14]. 構成物はガラスと無機フィラーであり, 絶縁体であることから原子磁気センサのノイズ源とはならない. 無機フィラーの含有率等の成分を調整することで, $350 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度域でのリフロー温度の調整が可能である. 封止に必要な圧力は数百 kPa 程度である. 高い気密性が求められる MEMS の共振子の真空封止への実績を有する[15].

III. ポリマー接合

SU8 や BCB 等のフォトレジストを用いた接合であり, 低温, 低圧での接合が可能である[16-17]. ポリマーの網目構造ゆえに気密性は低く, 加熱時のアウトガスも多い. 封止温度は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度であり, 封止圧力は用いるフォトレジストの架橋状態によって異なり数百 kPa ～数 MPa である.

本研究では, セルとして Si 基板とガラス基板で作製される微小なキャビティだけでなく, 従来から SERF 型 OPAM の研究で用いられており, 今後の実用化にも用いられることが期待されるガラスキューブも想定している. ガラスキューブの耐圧性は数 MPa 程度のため, 以上の調査より犠牲マイクロ流路気密封止技術用の封止材料としてガラスフリットを選定した. ガラスフリットは高い気密性, 非ノイズ源であることから, 適していると考えられる.

3.3 犠牲マイクロ流路断面寸法設計

キャビティ内を大気圧(10^5 Pa)から低真空(10^2 Pa)まで補助ポンプを用いて粗引きする時間(図 3-1 Step 1), アルカリ金属生成中の到達真空度(図 3-1 Step 2), バッファガス導入時間(図 3-1 Step 3)を, 犠牲マイクロ流路の断面寸法をパラメータとして計算し, 要求される雰囲気制御を実現するための, 流路の最小断面寸法を見積もった. 要求条件は, 粗引き時間及びバッファガス導入時間が1時間程度, 到達真空度は封止後のアウトガスの分圧を低減するために 10^{-7} Pa 程度とした. これらの見積りにおいて, 犠牲マイクロ流路の断面形状は正方形に単純化し, 長さは1 mm, セル内容積は10 mm 角のセルを想定して 1000 mm^3 とした(10 mm 角のセルを用いる理由は第5章で詳述). 図 3-3 の接合界面の模式図に示すように, 内寸が1辺2 mm の接合面の4辺に, 流路幅と流路間隔比 1:1 で犠牲マイクロ流路を並列に配置した. 流路断面寸法ごとの犠牲マイクロ流路の並列数を表 3-1 に示す. キャビティ周囲を目標内圧より高圧のバッファガスで満たし, これを犠牲マイクロ流路を通してキャビティ内に導入する. この操作をボンピングと呼ぶ. 見積りではバッファガスを He とし目標最大内圧を 0.25 MPa, ボンピング圧を 0.3 MPa とした.

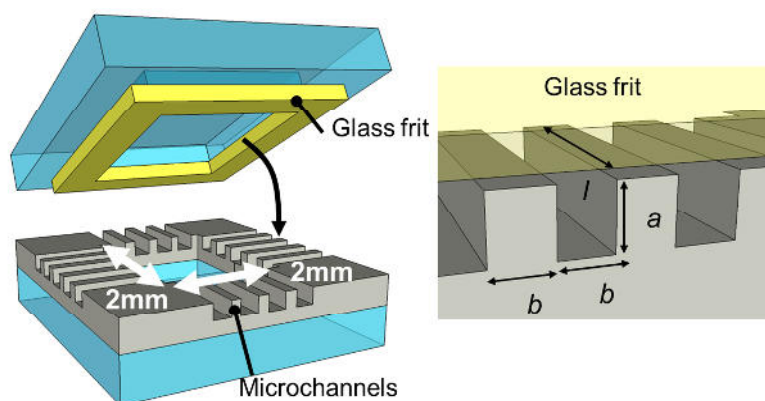


図 3-3 犠牲マイクロ流路の配置概要.

表 3-1 犠牲マイクロ流路の断面寸法と並列数.

Cross sectional size [μm]	Number of microchannels
0.1	40,000
1	4,000
10	400
100	40

3.3.1 設計方法

3.3.1.1 粗引き時間

キャビティ内部を大気圧 10^5 Pa から低真空の 10^2 Pa まで粗引きするための排気時間を算出する。この圧力範囲は粘性流領域であり、キャビティ内圧が $P_{e1}[\text{Pa}]$ から $P_{e2}[\text{Pa}]$ に減圧するのに要する排気時間 $\Delta t_e[\text{s}]$ は次式により求めることが出来る[18]。

$$\Delta t_e = 2.3 \frac{V}{S_e} \log_{10} \frac{P_{e1}}{P_{e2}} \quad (3-2)$$

ここで、 $V[\text{m}^3]$ はキャビティ内容積であり、排気速度 $S_e[\text{m}^3/\text{s}]$ は次式で計算出来る排気速度である。

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S_v} + \frac{1}{C_{sum_e}} \quad (3-3)$$

ここで S_v は配管と真空ポンプを含めた真空系全体の排気速度である。真空系の排気速度は数十 L/s であり、真空系全体の排気速度は接合界面の犠牲マイクロ流路の排気速度と比較して約 10^{12} 倍大きいため、 $1/S_v$ の項は無視出来る。 C_{sum_e} は粘性流領域における犠牲マイクロ流路全体のフローコンダクタンスであり、表3-2に示す並列数 N と個々の犠牲マイクロ流路のフローコンダクタンス C_{m_e} を用いて、次式で表される。フローコンダクタンスとは流体の流れやすさを表す指標である。

$$C_{sum_e} = NC_{m_e} \quad (3-4)$$

粘性流領域、 25°C における個々の犠牲マイクロ流路のフローコンダクタンス C_{m_e} は次式で表される。

$$C_{m_e} = 1988 \frac{a^2 b^2}{l} \frac{P_{e1} + P_{e2}}{2} K_e \quad (3-5)$$

ここで、 $a, b, l [\text{m}]$ は図3-6に示す犠牲マイクロ流路の寸法である。 K_e は流路断面形状のアスペクト比を示す係数であり、粘性流領域において断面形状が正方形の際は $K_e = 1$ である。

3.3.1.2 到達真空度

ベーキング中およびアルカリ金属生成中の 10^2 Pa 以下の中～超高真空領域では、分子流モデルを用いることが出来る。到達真空度 $P_u[\text{Pa}]$ は、構成材料からのアウトガス放出速度 $Q[\text{Pa m}^3/\text{s}]$ と犠牲マイクロ流路を通りキャビティ内から外に出ていく空気の排気速度によって決まる[18]。

$$P_u = \frac{Q}{S_u} \quad (3-6)$$

ここで、粘性流領域での計算と同様に、フローコンダクタンスは真空系全体ではなく犠牲マイクロ流路が律速しているため、 S_u は犠牲マイクロ流路全体のフローコンダクタンス C_{sum_u} と見なすことが出来る。 C_{sum_u} は表3-2に示す並列数 N と個々のフローコンダクタンス C_{m_u} を用いて次式で表される。

$$C_{sum_u} = NC_{m_u} \quad (3-7)$$

分子流領域における個々の犠牲マイクロ流路のフローコンダクタンス C_{m_u} は次式で表される。

$$C_{m_u} = 309 \frac{a^2 b^2}{(a+b)l} K_u \quad (3-8)$$

K_u は流路断面形状のアスペクト比を示す係数であり、分子流領域において断面形状が正方形の場合は $K_u = 1.115$ である。

次に、本研究でセルの構成材料として想定しているホウケイ酸ガラス、ガラスフリット、AMSTからのアウトガス放出速度 Q を見積もる。ホウケイ酸ガラスの十分なベーキング（150 °C，24 時間）後の単位面積あたりのアウトガス放出速度は $10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$ である[19]。キャビティ内側の表面積が 10^{-4} m^2 の時(本研究で想定している10 mm角のセルの場合)、ガラス部品全体からのトータルのアウトガス放出速度は $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ である。

本研究で犠牲マイクロ流路の封止に用いるガラスフリットの主成分である酸化ホウ素ガラスの単位面積あたりのアウトガス放出速度は知られていないが、一般的に十分なベーキング後のガラスからの単位面積あたりのアウトガス放出速度は $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$ であり、本見積りではワーストケースを想定して $10^{-7} \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$ をガラスフリットからの単位面積あたりのアウトガス放出速度とした。また、ガラスフリット粒子の平均粒径は約300 nmであり、スクリーン印刷により塗布される内寸2 mm角、幅1 mm、厚み50 μmの封止層は、約 10^8 個のガラスフリット粒子で構成される。リフロー前のガラスフリット粒子の総表面積は約 10^{-4} m^2 であり、単位面積あたりのアウトガス放出速度から、ガラスフリット層からのアウトガス放出速度は $10^{-11} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ と計算された。ガラス以外の構成材であるSiからのアウトガス放出速度は無視出来る[19]。

ベーキング後、およびアルカリ金属生成工程におけるAMSTからのアウトガス放出速度は第2章で述べたAMSTの生成効率比較実験において、質量分析計を用いた水の分圧測定結果から、 $10^{-9} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ であった。

以上よりAMSTからのアウトガス放出速度 ($10^{-9} \text{ Pa m}^3/\text{s}$) がセルを構成するガラス部品全体およびガラスフリットからのアウトガス放出速度 ($10^{-11} \text{ Pa m}^3/\text{s}$) を上回っているため、アウトガス放出速度 Q として、AMSTからのアウトガス放出速度を用いた。

3.3.1.3 バッファガス導入時間

バッファガスであるHeをキャビティ内に導入するプロセスも、排気工程と同様に粘性流領域と分子流領域に分かれる。分子流領域の高真空 10^{-5} Paから低真空 10^2 Paまでの導入時間 Δt_{f-u} [s]は、次式で表される[18].

$$\Delta t_{f-u} = -\frac{VP_0}{L} \ln \left(1 - \frac{10^2}{P_b} \right) \quad (3-9)$$

ここで、 P_0 [Pa] は大気圧であり、 P_b [Pa]はボンピング圧である。 L [Pa m³/s] は標準リークレートである。本研究では、犠牲マイクロ流路をリークに繋がる封止欠陥と見なして扱うことで、封入時間の見積りを行う。犠牲マイクロ流路の標準リークレートは、次式で計算することが出来る[20].

$$L = \Delta P C_{He-u} \quad (3-10)$$

ここで ΔP は内圧と外圧の差圧である。 C_{He-u} [m³/s]は20 °CのHeのフローコンダクタンスであり、次式で表される。

$$C_{He-u} = C_{air-u} \sqrt{\frac{M_{air} T}{293.15 M_{He}}} \quad (3-11)$$

ここで C_{air-u} は前述した式(3-6)で表される分子流領域の流路のフローコンダクタンス C_{sum-u} である。 T [K] は導入気体の温度、 M_{air} [g/mol] と M_{He} [g/mol] はそれぞれ空気とHeの分子量である。 10^2 Pa以上の粘性流領域での圧力 P_{vis-1} [Pa] から P_{vis-2} [Pa],までの導入時間 Δt_{f-vis} [s] は次式で表される。

$$\Delta t_{f-vis} = \frac{V(P_{vis-2} - P_{vis-1})}{C_{He-vis}(P_b - P_{vis-1})} \quad (3-12)$$

ここで C_{He-vis} [m³/s]は20 °CのHeのフローコンダクタンスであり、空気のコンダクタンスを用いて次式で表される。

$$C_{He-vis} = \frac{\eta_{air}}{\eta_{He}} C_{air-vis} \quad (3-13)$$

ここで $C_{air-vis}$ は粘性流領域の空気のフローコンダクタンス C_{sum-e} である。 η_{air} [Pa s], η_{He} [Pa s] はそれぞれ空気とHeの粘度であり、それぞれ 1.8×10^{-5} , 2.0×10^{-5} を用いた[21].

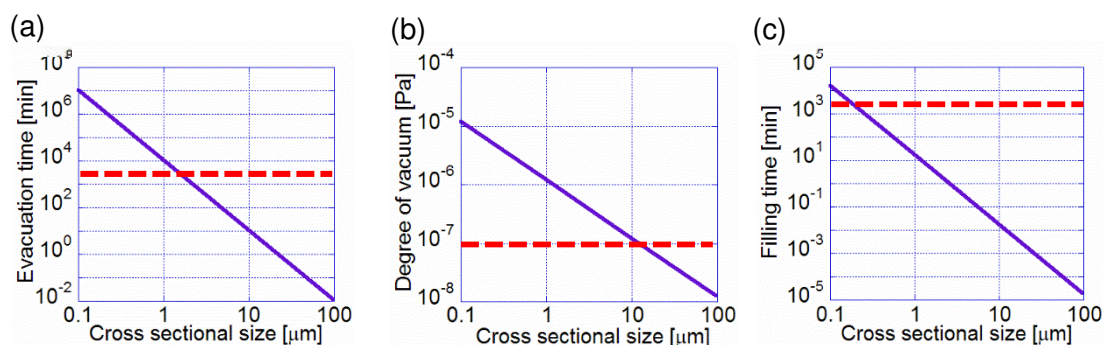


図 3-4 (a) 排気時間, (b) 到達真空度, (c) ガス導入時間.

3.3.2 結果

図3-4に犠牲マイクロ流路の断面寸法をパラメータとした排気時間, 到達真空度, バッファガス導入時間を示す. 図中の破線は, 要求水準(大気圧から 10^2 Paまでの粗引き及びバッファガス導入; 1時間程度, 到達真空度は; 10^{-7} Pa)を示す. 図3-4(a)より幅及び深さが数 μm 程度, 図3-4(c)より幅及び深さが数百nm程度の流路, 図3-4(b)より幅及び深さが10 μm 以上の流路で設定基準を満たす. 以上の結果より本研究で想定するセルの仕様では, 犠牲マイクロ流路として幅及び深さが10 μm 以上の流路を用いることが求められる.

3.4 犠牲マイクロ流路設計指針の検討

数値解析的アプローチにより犠牲マイクロ流路作製方法, 断面形状の違いによる犠牲マイクロ流路の封じられ方を明らかにし, 犠牲マイクロ流路の設計指針を得た.

3.4.1 解析手法

3.4.1.1 樹脂流動解析の応用

本研究では樹脂流動解析をガラスフリットリフロー解析に適用した. 樹脂流動解析が対象とするプラスチックモールドイングは, 熱により軟化した樹脂を荷重によって型に押し込むプロセスである[22]. ガラスフリットの主成分である低融点ガラスは, 軟化状態では溶融状態の樹脂と同じく非圧縮ニュートン純粘性流体としてモデル化出来る. これは低融点ガラスのリフローによるマイクロレンズの作製手法に関する研究において実証されている[23]. 非圧縮ニュートン純粘性流体の支配方程式を以下に示す.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3-14)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (3-15)$$

ここで p は圧力, ρ は密度, ν は動粘度, \mathbf{u} は速度, \mathbf{f} は外力である. 解析には樹脂流動解析用CAE(Computer Aided Engineering)ソフトウェアであるPLANETS(㈱サイバネットシステム)を用いた. また, 同社のプリポストプロセッサのFEPartnerを用いて, モデル作製, メッシュ作製, 境界条件設定を行った. 物性値は表3-2に示す.

表 3-2 ガラスフリット物性値.

Temperature[°C]	480
Surface tension[dyn/cm]	80
Contact angle[°]	100
Viscosity[Pa·s]	10^6

まず，表 3-2 に示す物性値を用いたガラスフリットリフロー解析により，ガラスフリットリフローの特徴を議論出来ることを検証した．検証には，ガラスフリットの標準的な流動性評価手法であるフローボタン法を採用した．フローボタン法とは，ガラスフリットを直径，高さ共に数 mm サイズの円柱形状にプレス成型したサンプルを加熱のみでリフローさせ，リフロー後の変形を観察することで流動性を評価する手法である[24]．変形は，フローボタン法では重力が，ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路封止では荷重が支配的であるが，どちらも外力の項として扱うことで同じ支配方程式を適用出来る．

プレス成形されたサンプルを，マッフル炉(KDF-S90, 榊デンケン)を用いて 480°C に加熱して変形させた実験結果と，表 3-2 に示すガラスフリットの物性値を用いた解析結果を比較した(図 3-5)．リフロー後のアスペクト比(最大高さ/最大直径)を比較すると，解析結果のアスペクト比 0.15 は実験結果のアスペクト比 0.17 とよい一致を示した．実験結果が若干低い流動性を示したのは，マッフル炉の表示温度(炉内の空気を熱電対により測定)よりも，炉内の空気からの熱伝達により加熱されるサンプルの実際の温度が低いことに起因すると推察される．解析と実験で，リフローによる変形の特徴が同様であったことから樹脂流動解析手法をガラスフリットリフロー解析へ適用して犠牲マイクロ流路の封じ易さを比較する．

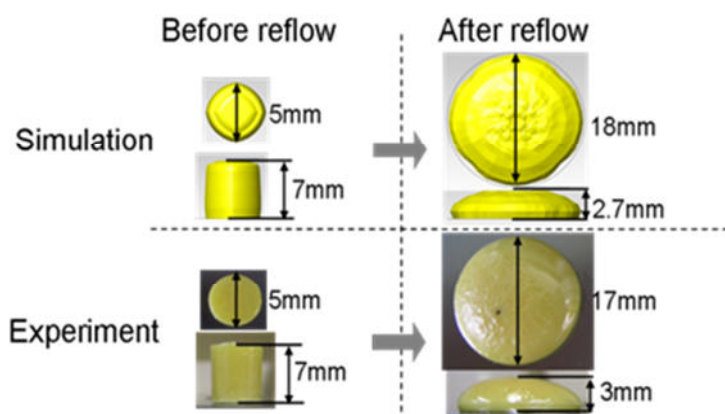


図 3-5 フローボタン法を用いた妥当性評価結果.

3.4.1.2 解析モデル

接合界面の犠牲マイクロ流路の形成において、以下の2通りのアプローチを検討する。

I. Si 流路

接合界面のSi基板に溝を加工(図3-6(a))

II. ガラスフリット製流路

ガラスフリット封止層にトンネル状の空間を形成(図3-6(b))

それぞれの犠牲マイクロ流路の作製方法を図3-7に示す。Si流路は、Siバルクマイクロマシニング技術とスクリーン印刷を用いた以下のプロセスで容易に実現出来る。

- (a1) フォトリソグラフィ、RIE(Reactive Ion Etching)によりSi窒化膜をパターニング。
- (a2) KOH異方性ウェットエッチングにより、Si基板をエッチングしてSi流路を加工。
- (a3) ガラスフリットペーストをスクリーン印刷によりパターニング、溶媒および有機バインダーを蒸発させるために熱処理。
- (a4) Si流路を形成した基板上に、ガラスフリットをパターニングした基板を配置。

ガラスフリット製流路は以下のプロセスで作製することが出来る[25]。

- (b1) フォトリソグラフィにより、フォトレジストを犠牲マイクロ流路形状にパターニング。
- (b2) ガラスフリットペーストをスクリーン印刷により塗布し、溶媒および有機バインダーを蒸発させるために熱処理。
- (b3) アセトンでフォトレジストを除去。

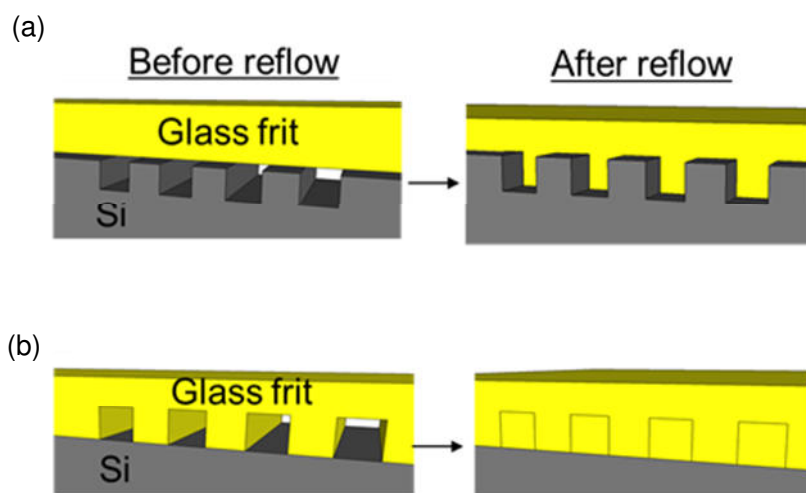


図 3-6 流路形成アプローチ; (a) Si 流路, (b) ガラスフリット製流路.

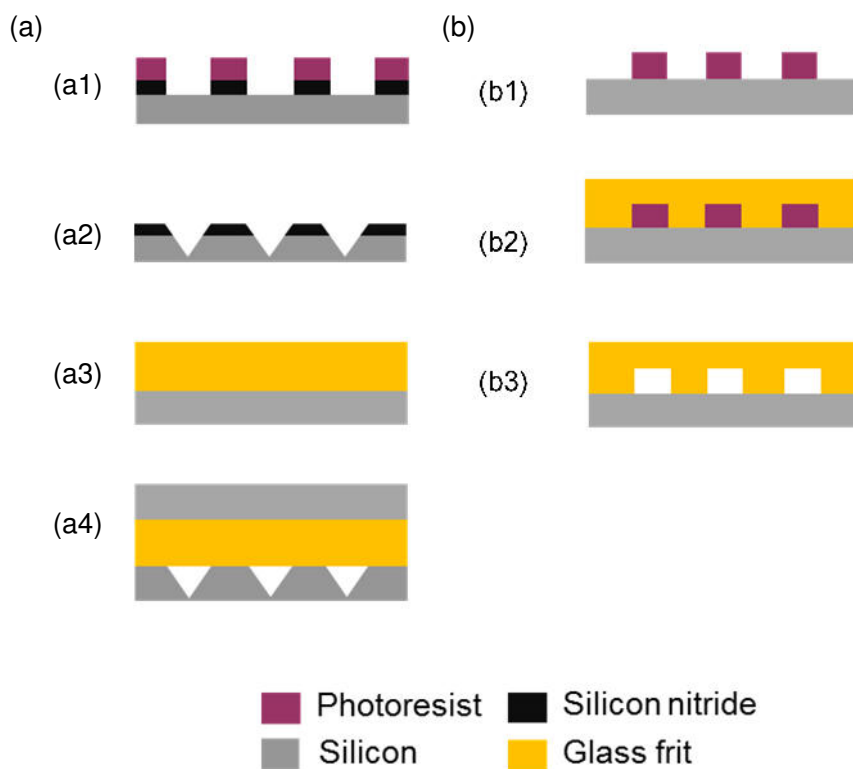


図 3-7 犠牲マイクロ流路作製方法 (a) Si 流路, (b) ガラスフリット製流路.

表 3-3 犠牲マイクロ流路形状パラメータ.

	Type	Shape	Width [μm]	Depth(Height)[μm]	Symbol
A	Si	Triangle	30	21	▼
B	Embedded		30	21	▲
C	Si	Rectangle	15	21	■
D	Embedded		15	21	■
E	Si	Rectangle	30	10.5	■
F	Embedded		30	10.5	■
G	Si	Trapezium	Aperture 30 Base 5	18	▼
H	Embedded		Base 30 Roof 5	18	▲

3.4.2 解析結果

犠牲マイクロ流路へのリフロー進展の様子を図 3-9 に示す.

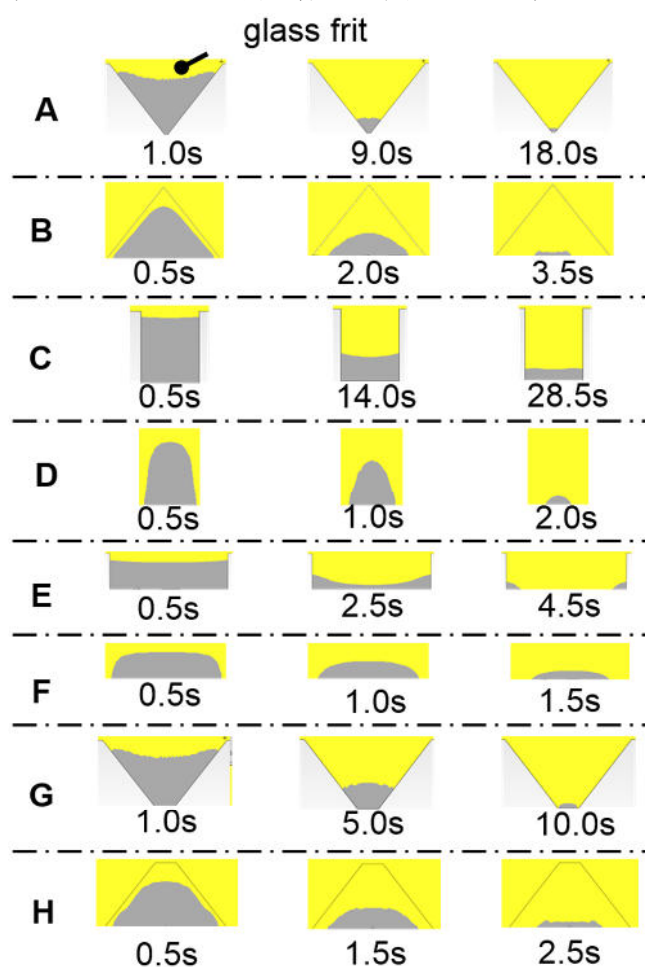


図 3-9 リフローシミュレーションのキャプチャ画像.

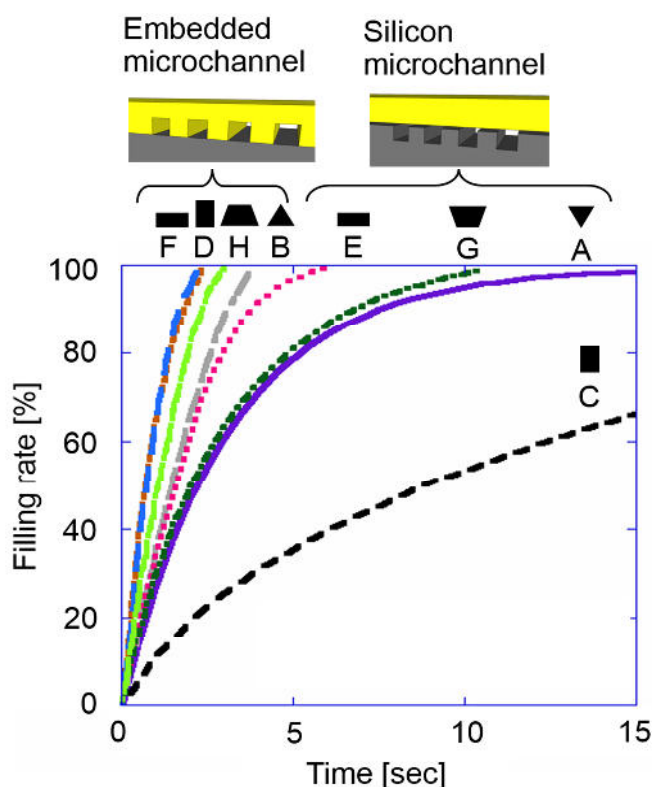


図 3-10 犠牲マイクロ流路の封じ易さ比較.

各犠牲マイクロ流路のリフロー前の流路断面積に対する充填率(リフローされた犠牲マイクロ流路断面積の割合で定義)の経時変化を図 3-10 に示す. PLANETS では充填率が 100%になると解析が完了する. 全ての犠牲マイクロ流路で充填率が 100%に達し, いずれの犠牲マイクロ流路もガラスフリットリフローにより封じられることが示された(なお図 3-10 では A, C の 15 秒以降を省略しているが A は約 20 秒, C は約 30 秒で 100%に達した). また, ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路の封じ易さは流路形成アプローチ, 流路断面形状に依存することが明らかとなった. Si 流路とガラスフリット製流路を比較すると, ガラスフリット製流路の方が, Si 流路よりも封じ易く, 短時間で充填が完了した.

Si 流路では流路幅が狭い断面形状ほど封じ難く, ガラスフリット製流路は流路断面形状の違いによる封じ易さに Si 流路のような大きな違いは見られなかった. Si 流路において同じ流路開口幅の A(V 溝), E(浅い矩形), G(台形)を比較すると, アスペクト比(深さ/開口幅)0.35 の E が最も封じ易かった. 一方, 流路底の角部が鋭角の A は角部が封じ難く, 充填に長時間を要した.

ガラスフリット製流路において底辺長さが等しい B(三角), F(低い矩形), H(台形)を比較すると, F が最も短時間で充填が完了した. 同じ流路高さを持つ B, D(高い矩形), H を比較すると底辺長が短くアスペクト比が 1.4 と高い D が封じ易かった. また, アスペクト比 0.35 の F とアスペクト比 1.4 の D の封じ易さは同じであった.

3.4.3 考察

犠牲マイクロ流路の形成アプローチと断面形状の違いにより封じ易さに違いが生じるメカニズムを明らかにするために、リフロー中のガラスフリットの速度ベクトルに着目した。Si 流路ではガラスフリットは流路側面に挟まれた領域を進んでいくことから、流路側面に対する速度の平行成分が大きく、流路側面からの流動抵抗を大きく受ける(図 3-11(a))。それゆえ、断面形状の違いが流動抵抗の違いになり封じ易さに大きく影響したと考えられる。また、流路側面間の距離が短い V 溝流路の角部では極めて大きい流動抵抗を受け、流速が遅くなる。角部の封じ難さは、封止欠陥に繋がる可能性が高いため、最適な断面形状ではない。

一方で、ガラスフリット製流路では、流路底面に向かって垂直な流速成分が平行成分と比較して大きいため、流路底面からの流動抵抗が小さく、総じて封じ易く、断面形状の違いによる影響を受けにくいと考えられる(図 3-11(b))。ガラスフリット製流路間のスペース部分に存在するガラスフリットは荷重により流路底面に平行な方向に流動し流路を封じる(図 3-12)。このためガラスフリット製流路でも、流路高さだけでなく、流路底面近傍のガラスフリットが流路底面に対して平行に進む距離が、封じ易さに影響を与える。この結果、アスペクト比の低い F がアスペクト比の高い D と同様の封じ易さを示したと考えられる。

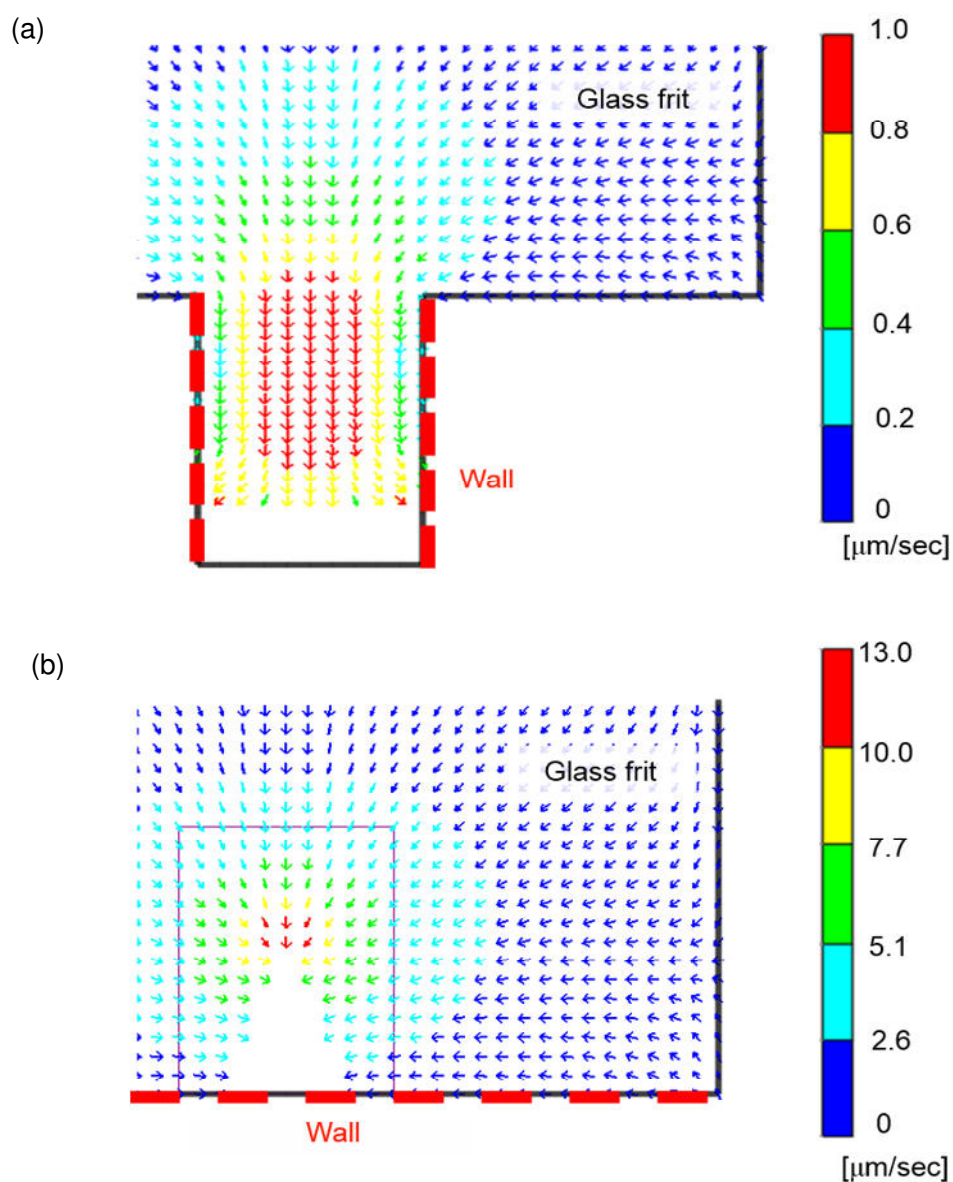


図 3-11 ガラスフリットリフローにおける流速ベクトル
(a) Si 流路, (b) ガラスフリット製流路.

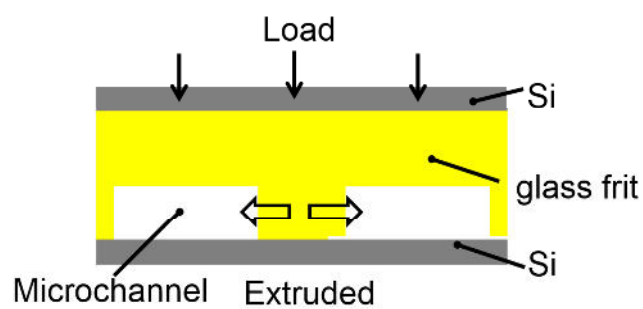


図 3-12 ガラスフリット製流路における流路間流れ.

3.5 まとめ

本章では雰囲気制御に関する要求条件として、大気圧から 10^2 Pa までの粗引きおよびバッファガス導入の所要時間として約 1 時間、アウトガス低減のために到達真空度として 10^{-7} Pa 程度を考慮して犠牲マイクロ流路の断面寸法を、開口幅、深さ共に $10 \mu\text{m}$ 以上と結論づけた。

犠牲マイクロ流路の形成アプローチとして、Si バルクマイクロマシニングを用いて Si 基板に流路を加工する「Si 流路」とフォトレジストを犠牲層としてガラスフリット層内に流路を設ける「ガラスフリット製流路」の 2 種類を提案した。樹脂流動解析を応用したガラスフリットリフロー解析により、犠牲マイクロ流路の形成アプローチ、断面形状が、ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路の封じ易さに与える影響を検証した。

解析の結果、以下の 3 点を明らかにした。(1) Si 流路よりもガラスフリット製流路の方が総じて封じ易い、(2) Si 流路では断面形状に依存して封じ易さが大きく異なり、ガラスフリット製流路では Si 流路よりは断面形状による封じ易さに違いが見られない、(3) これらの違いが発生するメカニズムとして、リフロー中のガラスフリットの流速ベクトルに着目した結果、流路壁面(Si 流路では側面、ガラスフリット製流路では底面)からの流動抵抗が封じ易さに大きく影響を与える。

以上の議論より、角部が鋭角の V 溝流路は、その封じ難さから角部に封止欠陥が発生する可能性が高いと考えられ、ガラスフリット製流路または断面形状が台形の Si 流路が犠牲マイクロ流路として適していると結論づけた。

参考文献

- [1] S. Seltzer, “Developments in alkali-metal atomic magnetometry”, *Dissertation Princeton University*, 2008.
- [2] K. Okano, A. Terao, K. Ban, S. Ichihara, N. Mizutani, T. Kobayashi, “Development of high-sensitivity portable optically pumped atomic magnetometer with orthogonal pump and probe laser beams”, in *Proc. of Sensors2012*, pp. 239–242, 2012.
- [3] H. Dong, J. Fang, B. Zhou, J. Qin, S. Wan, “Review of atomic MEMS: driving technologies and challenges”, *Microsystem Technologies*, Vol. 16, pp.1683–1689, 2010.
- [4] S. Knappe, V. Gerginov, P. Schwindt, V. Shah, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, “Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability”, *Optical Letters*, Vol. 30, pp. 2351–2353, 2005.
- [5] E. Eklund, A. Shkel, S. Knappe, E. Donley, J. Kitching, “Glass-blown spherical microcells for chip-scale atomic devices”, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 143, pp. 175-180, 2008.
- [6] L. Liew, J. Moreland, V. Gerginov, “Wafer-level filling of microfabricated atomic vapor cells based on thin-film deposition and photolysis of cesium azide”, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, 114106, 2007.
- [7] L. Nieradko, C. Gorecki, J. Dziuban, A. Douahi, V. Giordano, J.C. Beugnot, S. Guérandel, M. Moraja, “From the implementation to the characterization and assembling of microfabricated optical alkali vapor cell for MEMS atomic clocks”, in *proceeding of the 14th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2007)*, pp.45–48, 2007.
- [8] J. Mitchell, G. R. Lahiji, K. Najafi, “An improved performance poly Si Pirani vacuum gauge using heat distributing structural supports”, in *proceeding of the 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems 2005 (MEMS 2005)*, pp. 291–294, 2005.
- [9] W. Welch, “Vacuum and hermetic packaging of MEMS using solder”, *Dissertation, University of Michigan*, 2008.
- [10] H. Ishida, T. Ogashiwa, T. Yazaki, T. Ikoma, T. Nishimori, H. Kusamori, J. Mizuno, “Low-temperature wafer bonding for MEMS hermetic packaging using sub-micron Au particles”, *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 3, pp. 62-67, 2010.
- [11] T. Katsuki, T. Nakatani, H. Okuda, O. Toyoda, S. Ueda, F. Nakazawa, “A Highly Reliable Single-Crystal Silicon RF-MEMS Switch Using Au Sub-micron Particles for Wafer Level LTCC Cap Packaging”, in *proceeding of the 2nd IEEE Components, Packaging and Manufacturing Technology (CPMT) Symposium Japan 2012*, pp. 1–4, 2012.

- [12] S. Lee, M. Romalis, “Calculation of magnetic field noise from high-permeability magnetic shields and conducting objects with simple geometry”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 084904, 2008.
- [13] R. Knechtel, “Glass frit bonding: an universal technology for wafer level encapsulation and packaging,” *Microsystem Technologies*, Vol. 12, pp. 63–68, 2005.
- [14] C. Yang, A. Xu, Y. Wang, “Wafer level hermetic packaging of MOEMS devices”, in *proceeding of the Electronic Manufacturing Technology Symposium, 2007. IEMT 2007. 32nd IEEE/CPMT International*, pp.294–297, 2007.
- [15] S. Sato, “RF MEMS packaging technology”, *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 7, pp.299–302, 2004.
- [16] T. Chou, K. Najafi, “3D MEMS fabrication using low-temperature wafer bonding with benzocyclobutene (BCB)”, in *proceeding of the 11th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2001)*, pp. 1570–1577, 2001.
- [17] C. Pan, H. Yang, S. Shen, M. Chou, H. Chou, “A low-temperature wafer bonding technique using patternable materials”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 12, pp. 611–615, 2002.
- [18] Ulvac, Inc, “Sinkuu Handbook (Handbook of Vacuum)”, Ohmsha, Tokyo, pp. 40–59, 2002.
- [19] Ulvac, Inc, “Sinkuu Handbook (Handbook of Vacuum)”, Ohmsha, Tokyo, pp. 52, 2002.
- [20] A. Goswami, B. Han, “On the applicability of MIL-Spec-based helium fine leak test to packages with sub-micro liter cavity volumes”, *Microelectronics Reliability*, Vol. 48, pp. 1815–1821, 2008.
- [21] 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂5版”, 丸善, pp.II-35, 2004.
- [22] 多田和美, “射出成形CAEシステムPLANETS ‘MoldStudio 3D’—CAEの更なる展開 (特集 金型設計とその周辺技術による成形品の高機能化とコストダウン)”, *プラスチックエージ*, Vol. 51, pp. 77–81, 2005.
- [23] Y. Chen, A. D. Yao, F. Klocke, G. Pongs, “A reflow process for glass microlens array fabrication by use of precision compression molding”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, 055022, 2008.
- [24] H. Usui, Y. Dotani, R. Tanabe, T. Manabe, “Low melting point glass and glass ceramic composition”, *US Patent*, 6,355,586, 2002.
- [25] Y. Hirai, H. Yoshimune, K. Tsujimoto, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, “Microchannel embedded in glass-frit layer bonding for gas-filled sealed cavity”, in *proceeding of the 5th International Workshop on High Aspect Ratio Micro and Nano System Technology (HARMST2009)*, pp. 153–154, 2009.

第4章 犠牲マイクロ流路の気密封止性能評価

4.1 はじめに

10^{-16} T 以下の微弱な磁場を測定出来る SERF(Spin Exchange Relaxation Free)型 OPAM(Optically Pumping Atomic Magnetometer)の実用化に大きな期待が寄せられている[1]. OPAM ではアルカリ金属を, 光学窓を有するセルと呼ばれるキャビティ内に封止し動作時に加熱により気化させる[2]. 近年, 複数の研究グループから微細加工技術によるセル作製手法が報告されている[3]. 従来の微細加工技術によるセル作製手法は全て平滑な面同士を陽極接合または金属接合により封止している. 一方で本研究では, セルを構成する基板の接合界面に設けた深さ 10 μm 以上のマイクロ流路を使って, 加熱により放出されるアウトガスのキャビティからの排気とバッファガスのキャビティへの導入を行った後, 加熱と加圧でガラスフリットを加熱軟化(リフロー)させて, キャビティを気密封止する犠牲マイクロ流路気密封止技術を提案している. そのため, マイクロ流路が存在する接合界面のガラスフリットリフローによる気密封止性能に関する知見は存在しない. 犠牲マイクロ流路気密封止技術の封止性能評価はリークレート(リークを通過する 1 秒あたりの気体の圧力 \times 体積[Pa m^3/s])を用いて評価する. リークレートには, 下記の計測リークレートと標準リークレートが存在する[4].

I. 計測リークレート

任意の気体, 任意の圧力差の下で測定される見かけのリークレートである.

II. 標準リークレート

リーク箇所を挟んで高圧側 10^5 Pa, 低圧側 10^2 Pa 以下の場合に, 1 秒あたりにリークを通過する空気(25 $^{\circ}\text{C}$)の圧力 \times 体積として定義される. セルに要求される標準リークレートは次式により算出される.

$$L = \frac{\Delta P V}{\Delta t} \frac{M_a}{M_{\text{He}}} \frac{P_0}{P_h} \quad (4-1)$$

ここで, $\Delta P[\text{Pa}]$ はセルの内圧変化, $V[\text{m}^3]$ は内容積, $\Delta t[\text{s}]$ は使用期間, M_a は空気の分子量, M_{He} は He の分子量, P_0 は大気圧 10^5 Pa, $P_h[\text{Pa}]$ は He の封入圧力である. セルの要求条件として小型セルとして想定される最小内容積 50 mm^3 , He 封入圧力 0.25 MPa, 使用期間 10 年で He 圧力変化が 1%とすると, 要求される気密性は標準リークレート約 10^{-12} Pa m^3/s である. このレベルの気密性はガラスフリット接合の封止能力として実証されている約 10^{-17} Pa m^3/s を考慮すると実現可能なレベルである. しかし第 3 章で設計指針として明らかにした深さ 10 μm 以上の犠牲マイクロ流路を有する接合界面の封止にガラスフリットリフロー用いた場合の気密性は評価されていないため, 本章において検証する[5]. そこで, 犠牲マイクロ流路封止技術の気密性を評価するためにリークレート約 10^{-12} Pa \cdot m^3/s を計測可能なリークテスト手法を調査した.

I. He リークテスト

キャビティ内に He を封入したサンプルを質量分析計が接続された真空チャンバ内に設置し, サンプルの封止欠陥から漏れ出す He を質量分析計で測定する手法である[4]. He リークテストの分解能は質量分析計による分圧測定分解能に依存し, 一般的には $10^{-11} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 程度である. 一方で MEMS 等の微小体積のパッケージに要求される $10^{-15} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下の低いリークレートを測定するために, 高分解能な He リークテスト手法として豊田中央研究所の藤吉らにより HR method が提案された[6]. 後述の光学的, FTIR, 集積センサを用いたリークテストとは異なり, 圧力変化ではなく封止欠陥から漏れ出す He を直接計測する.

II. 光学的リークテスト

一部に薄膜を形成したサンプルを用いて, 内圧と外圧の差による薄膜のたわみを光学的に測定し, その時間変化を内圧変化に換算しリークレートを求める手法である[4]. リークレート測定分解能は光学系の分解能と薄膜の寸法に依存する. 例えば, 分解能 0.2 nm のレーザー変位計, $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 厚み $5 \mu\text{m}$ の Si 薄膜を用いる場合の分解能は $10^{-18} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 程度である[7].

III. FTIR によるリークテスト

吸光係数の高い気体を封入したサンプルを作製し, 赤外線吸光度から内圧を算出し, その時間変化によりリークレートを求める手法である[8]. リークレート測定分解能は封入する気体の種類, 迷光等で決まり, 亜酸化窒素(N_2O)の場合, $10^{-13} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 程度の気密性を評価出来る. N_2O の場合 250°C 以上で酸素と窒素に分解を起こし可燃性を生じるため, 低温封止でしか封入することが出来ないという課題を有する.

IV. 内部に封止したセンサを用いたリークテスト

圧力を測定できる MEMS 共振子や MEMS ピラニゲージをサンプル内に真空封止し, 測定した内圧変化からリークレートを算出する手法である[9]. リークレートの測定分解能は MEMS センサの圧力測定分解能に依存するが, RF 帯の MEMS 共振子を用いると $10^{-15} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下の高分解能なリークテストが行える[5]. 封止部を貫通する配線が必要とし, 配線部分にリークが生じやすいという課題を有する.

本章の目的は, 犠牲マイクロ流路を有する接合界面のガラスフリットリフロー封止により実現可能な気密性を評価することである. 以上の調査に基づき, リークを直接測定することが可能で約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ の高い気密性の評価が可能な高分解能 He リークテストである HR method を採用した[6].

本章では、温度と荷重をパラメータとした犠牲マイクロ流路へのガラスフリットリフロー実験により、犠牲マイクロ流路を封じる最適な温度、荷重を明らかにする。続いて、最適化した温度、荷重を用いて Si とガラスから構成されるキャビティの封止を行い、高分解能 He リークテストにより気密性を評価する。

4.2 リークテスト方法

4.2.1 テスト用サンプルの概要

ガラスフリットリフロー封止実験とリークテストに用いた、Si 流路を形成したサンプルの概要を図 4-1 に、仕様を表 4-1 に示す。第 3 章で明らかにした設計指針に基づき、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ 、深さ $18\ \mu\text{m}$ 、断面形状は台形とした。サンプルは犠牲マイクロ流路を形成した Si 基板とガラス基板をガラスフリットで接合する構成である。Si 基板への犠牲マイクロ流路およびガラス基板へのガラスフリット封止層のパターニング手順、各プロセスの詳細なプロセスレシピは付録 A2.1, A2.2 にそれぞれ示す。

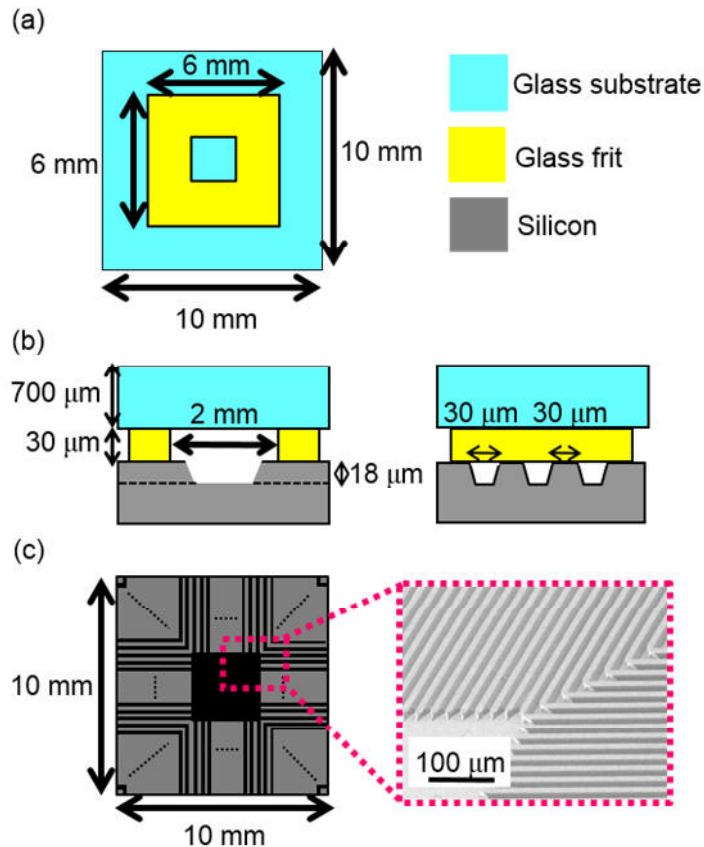


図 4-1 封止実験用サンプルの模式図 (a) ガラスフリットパターン, (b) 犠牲マイクロ流路寸法, (c) 犠牲マイクロ流路パターンと SEM 画像.

表 4-1 測定サンプル仕様.

Si chip[mm]	10 × 10 × 0.525	
Glass chip[mm]	10 × 10 × 0.700	
Cavity volume[mm ³]	0.12	
Microchannel(Trapezium)[μm]	Aperture 30 Base 5	Depth 18

4.2.2 ガラスフリットリフロー封止基礎実験

ガラスフリットリフローの基礎実験は図 4-2(a)に示す基板加熱装置(株VIC インターナショナル)で実施した. この基板加熱装置は 10^{-5} Pa までの真空中で直径 20 cm のヒーターを用いて 700 °C までの加熱が出来る. 基板加熱装置の真空チャンバ内で, 犠牲マイクロ流路を有する 10 mm 角の Si 基板とガラスフリット層を有するガラス基板の接合を行った. アライメントおよび荷重印加には図 4-2(b)に示す 10 mm 角の溝を加工したステンレス製の錘を用いた. ガラスフリットリフロー封止基礎実験の手順を下記に示す.

- Step 1. 錘に加工した 10 mm 角の溝に, ガラス基板, Si 基板の順で重ねる.
- Step 2. 基板加熱装置内のヒーター上に, サンプルが錘の下になるよう配置する.
- Step 3. チャンバ内を 10^{-5} Pa まで真空排気する.
- Step 4. サンプルを表 4-2 に示す条件で封止する.
- Step 5. 12 時間かけて約 25 °C まで徐冷する.
- Step 6. ダイヤモンドブレード(P1A, 株ディスコ)を装着したダイシングソー(DAD322, 株ディスコ)を用いて切断して流路断面を露出する.
- Step 7. 光学顕微鏡(KH1300, 株HIROX)で流路断面を観察する.

サンプル数は表 4-2 に示す各条件 3 個とした. 実際のセル作製プロセスでは, He 雰囲気中で封止を行いセルに He を封入するが, 本実験では, サンプル周囲の環境を高真空にした. これは, 真空の断熱効果によりヒーターの設定温度とガラスフリット層の温度差を小さくするためである.

表 4-2 封止条件.

Temperature [°C]	460, 470, 480, 500, 510, 520, 545
Pressure [kPa]	50, 100, 150, 200, 250, 350
Heating rate [°C/s]	20
Time [min]	15
Cooling rate [°C/min]	1

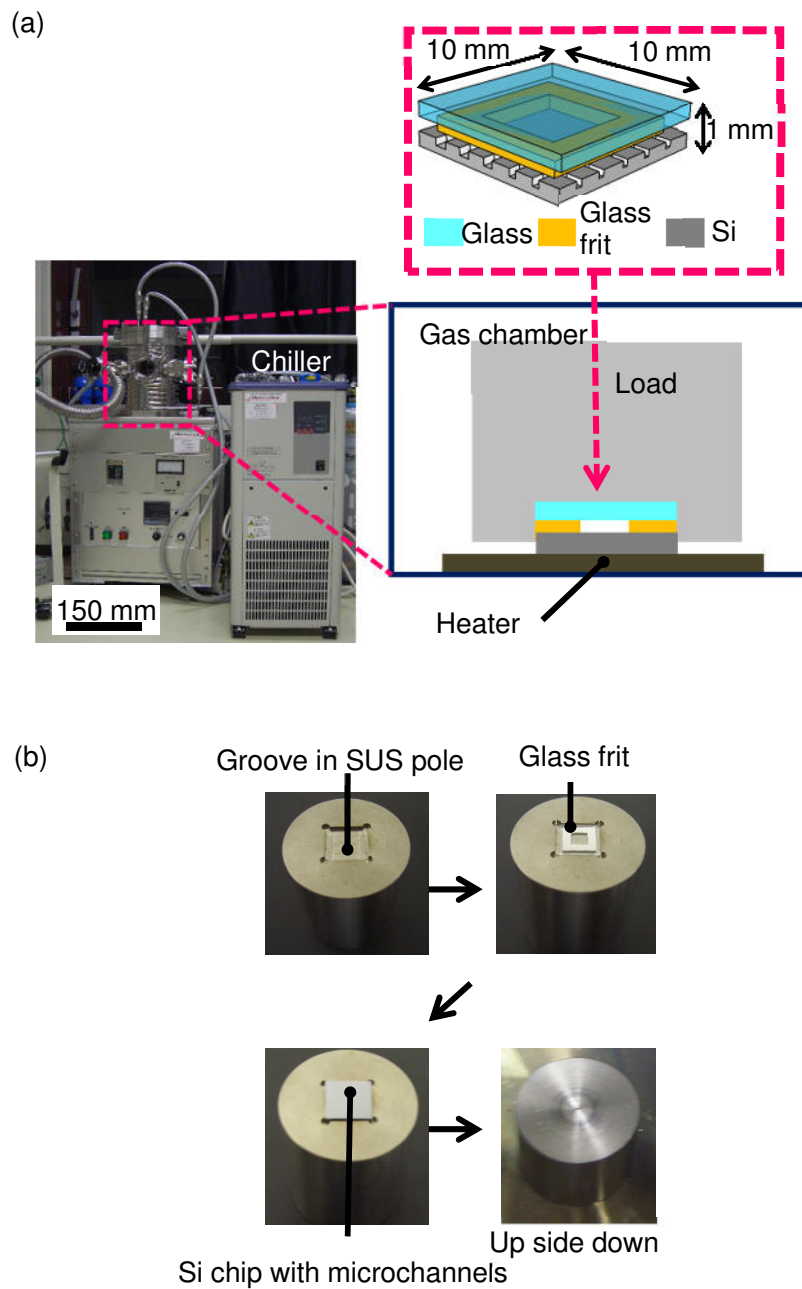


図 4-2 ガラスフリットリフロー封止基礎実験の概要 (a) セットアップ模式図, (b) ステンレス製錘を用いたアライメントと荷重印加.

実験結果を図 4-3 に示す. 460~480 °C, 250 kPa 以上の荷重条件ですべての流路がボイドと呼ばれる空隙が発生せずに封じられた. 500 °C より低温では, 250 kPa より低い圧力では流路は封止されず, 500 °C 以上の高温ではボイドが必ず発生した. ボイドは圧力が高い場合は流路部分に集中して発生し, 圧力が低い場合は流路部に限らずガラスフリット層全域に発生した. この結果を受けて, リークテスト用のサンプルを 480 °C, 250kPa で封止した.

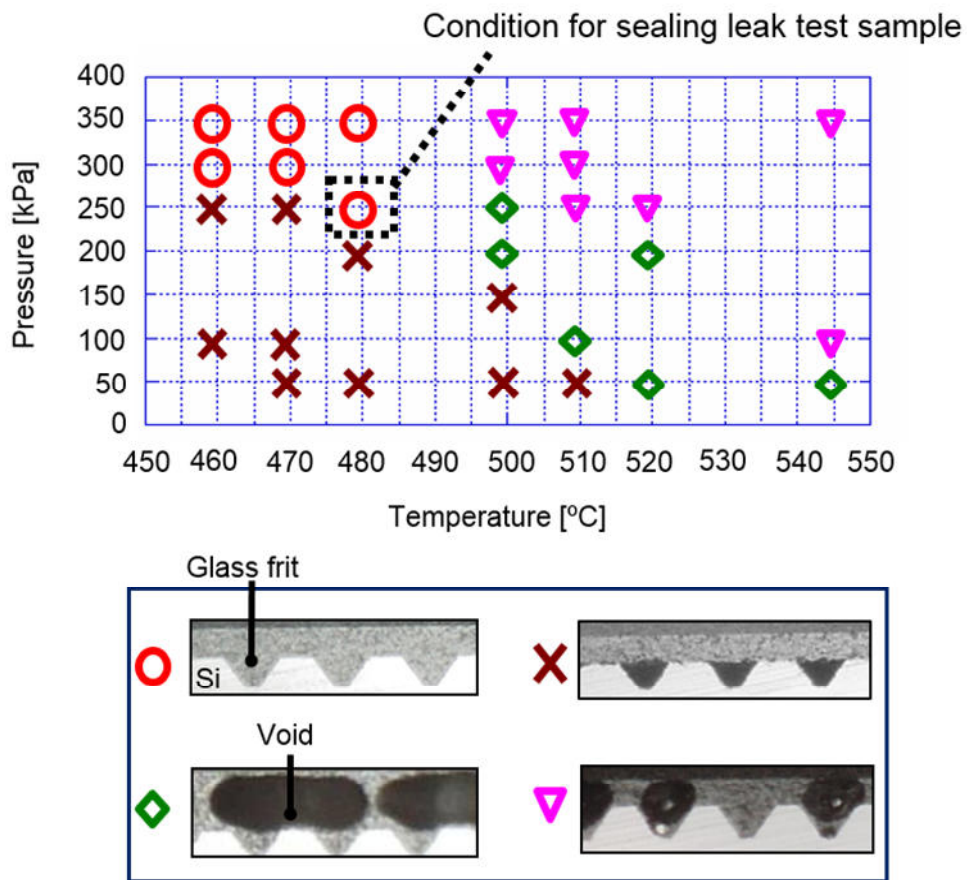


図 4-3 ガラスフリットリフロー封止基礎実験の結果. (○) ボイド無く封じられた条件, (×) 封じられなかった条件, (◇) ガラスフリット層に広くボイドが発生した条件, (▽) 流路部分にボイドが発生した条件.

4.2.3 HR method

HR method は、封止サンプルから漏れた微小な He をチャンバ内に蓄積することで、質量分析計で検出可能な圧力レベル(約 10^{-8} Pa)まで He の分圧を上昇させることで高い分解能で He リークを測定する手法である。実験装置構成を図 4-4 に示し、測定手順を以下に説明する。

- Step 1. 蓄積バルブを一定時間閉じ、サンプルから漏れる He を蓄積チャンバに蓄積する。
- Step 2. 一定時間後に蓄積バルブを開け、蓄積された He 分圧を質量分析計で測定する。
- Step 3. 次式により計測リークレート R を算出する[6]。

$$R = \frac{S}{t_s} \quad (4-2)$$

S は蓄積された He 量[Pa m³]であり、過渡応答を積分することで得られる図 4-5 の Area S に一致する。 t_s は蓄積時間である。

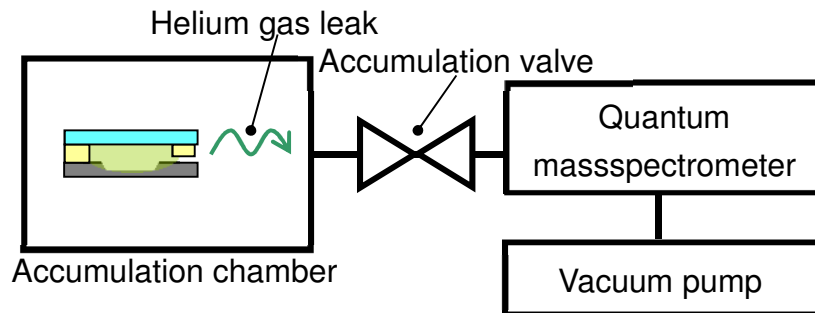


図 4-4 高分解能ヘリウムリークテスト装置構成図。

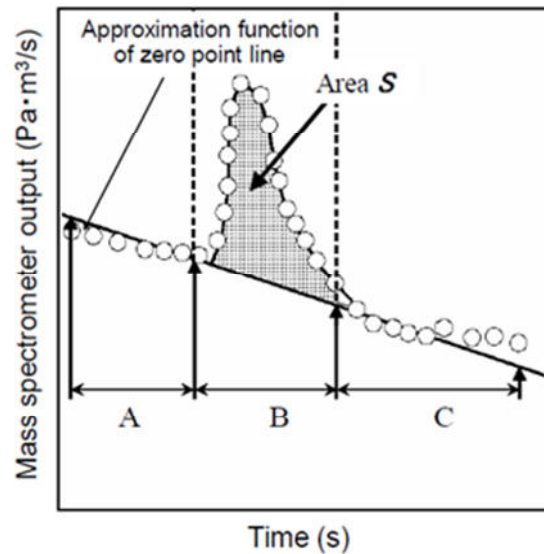


図 4-5 蓄積されたヘリウム量算出方法。

HR method を行うリークテスト装置を図 4-6 に示す。リークテスト装置には四重極質量分析計(RGA-200, スタンフォードリサーチ社)と蓄積チャンバの他に, サンプルに He を充填するための充填チャンバを備えつけた。リークテスト装置で計測するリーク率の妥当性を, 一定の流量(5.6×10^{-10} Pa m³/s)で He を放出する He 標準リーク源 (CLM-10, 株式会社ULVAC)を用いて検証した(図 4-7)。前述の HR method の測定手順にしたがって He 標準リーク源から放出された He の蓄積量を測定し, He 標準リーク源の仕様から算出される蓄積量との比較を行った。He の蓄積時間は 2 時間とした。He 標準リーク源の仕様のリーク量から計算される蓄積量約 4×10^{-6} Pa m³ と計測された蓄積量約 3×10^{-6} Pa m³ はよい一致を示した。これより構築したリークテスト装置で評価されるリーク率の妥当性が確認された。

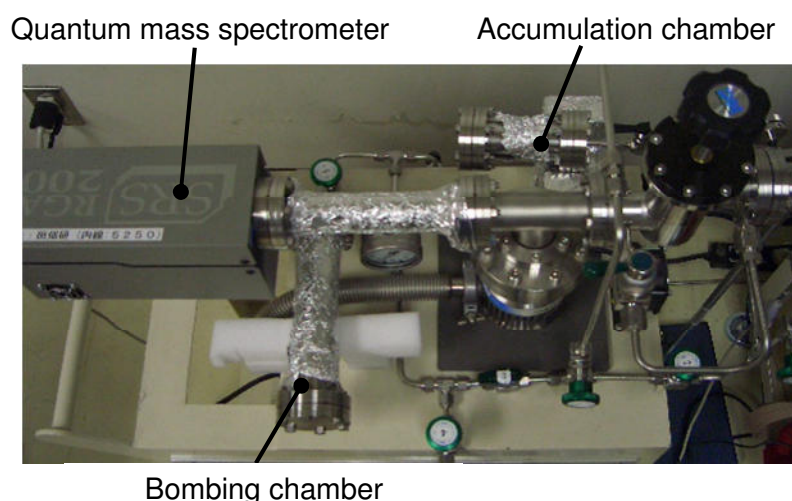


図 4-6 HR method 装置セットアップ。

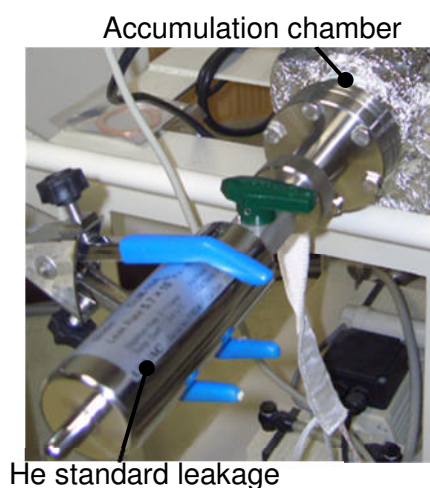


図 4-7 妥当性評価用 He 標準リーク発生源接続の様子。

封止サンプルを用いたリークテストを下記の手順，条件で行った．

- Step 1. 犠牲マイクロ流路封止の最適条件(480 °C×15 分, 250 kPa)で, 4.1.1 に示すテスト用サンプルの真空封止を行う．
- Step 2. 封入した He が数秒で抜ける $10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以上のグロスリークの可能性を排除するためにフロリナート(FC-72, 3M 社)を用いたバブルテストを行う．これにより $10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下のサンプルのみを HR method で評価する．
- Step 3. 充填チャンバにサンプルを入れ, 充填チャンバ内を 0.35 MPa の He で満たし, 7 日間ボンピングを行う．
- Step 4. 充填チャンバからサンプルを取り出し蓄積チャンバに入れ, バックグラウンドの真空引きを開始する．真空引き開始と同時にリークテストの計測を開始する．真空引き開始までの時間は 5 分で統一する．
- Step 5. 前述の HR method の手順に従ってリークテストを行う．

質量分析計により検出される He はリークだけでなく, サンプルへの充填時にサンプル表面に吸着され計測時に放出される He を含めた総量である．そのため両者を区別してリークを判別する必要がある．そこでリファレンスとしてサンプル表面からの He 放出量を見積もるために, 同じパーツで構成される未封止サンプルを用いて, 実際のリークテストと同じ手順, 同じ条件で計測, 分析を行った．

4.3 リークテスト結果

図 4-8 に同一条件で封止した 3 つのサンプルの測定結果を示す．サンプル表面からの He 放出レートの時間プロファイルを実線で示す．サンプル表面からの He 放出レートと, サンプルからの計測リークレートは 7 日間の測定時間内では, ほとんど同じであった．

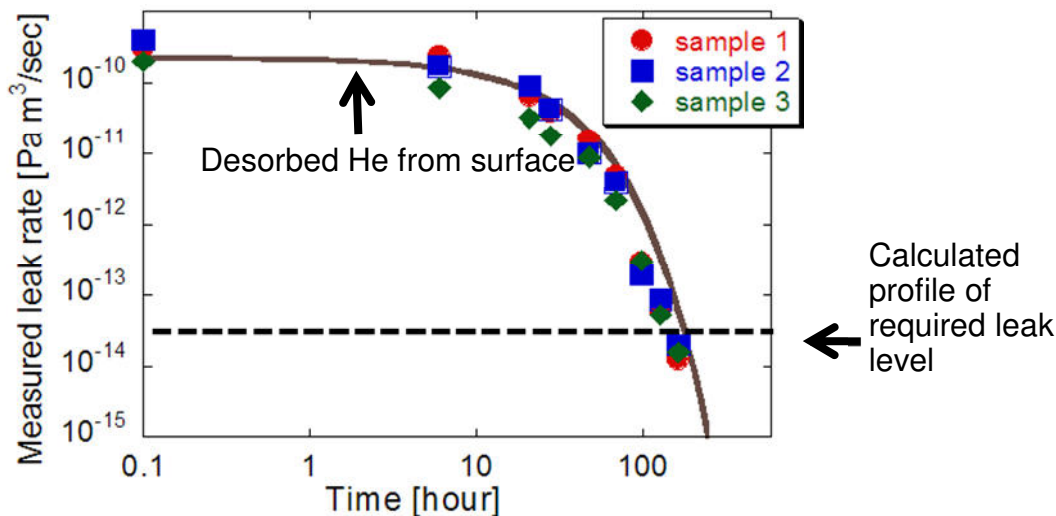


図 4-8 計測リークレートとサンプル表面から放出される He の時間推移.

4.4 考察

4.4.1 ガラスフリットリフロー封止基礎実験

第3章ではガラスフリットリフロー解析により、断面形状が台形の Si 流路が犠牲マイクロ流路として適していると結論づけた。これに対して、断面が台形の Si 流路のガラスフリットリフローによる封止基礎実験を行い、460～480 °C で 250 kPa 以上の荷重により犠牲マイクロ流路を封じることが可能であることを実証した。加熱温度が高いほど低圧で流路へのガラスフリットリフローが起こったことは、温度が高いほど粘度が低下するためであると考えられる。ガラスフリットは一定温度以上では局所的な結晶化により密度変化が起こる[2]。ボイドは、加熱温度が 500 °C 以上で起こったガラスフリットの密度変化により生じた低圧部分に、加熱により放出されるアウトガスが集まり形成されたと考えられる。ボイドが流路部分に偏って発生する温度、荷重条件の傾向から、ある一定以上の流動性が生じた場合に、流路間スペース部と比較して相対的に圧力の低い流路部分に、アウトガスが集まりボイドになると考えられる。

第3章のガラスフリットリフロー解析で断面形状が台形の Si 流路が封じられた 480 °C、150 kPa において、実験では流路へのリフローが全く起こらなかった。この原因として、スクリーン印刷により塗布したガラスフリット表面に存在する数 μm の凸凹が、真空中において断熱層として作用し、ガラスフリットへの伝熱を妨げたことが考えられる。

4.4.2 リークテスト

サンプル表面からの He 放出レートとサンプルからの計測リークレートから、犠牲マイクロ流路気密封止技術により実現される気密性を考察した。標準リークレートが $L[\text{Pa m}^3/\text{s}]$ の時の、計測リークレート $R(t)$ の経時変化は次式で表される[1]。

$$R(t) = Ae^{-\frac{Lt}{VP_0} \left(\frac{M_a}{M_{He}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4-3)$$

ここで $V[\text{m}^3]$ は微小空間体積、 P_0 は 10^5Pa 、 M_a 、 M_{He} はそれぞれ空気と He の分子量、 $t[\text{s}]$ はリーク測定開始時点からの経過時間であり $t=0$ はサンプル周囲を真空にしてリーク測定を開始した時間である。A は $t=0$ における初期計測リークレートであり、次式で求められる[1]。

$$A = \frac{LP_b}{P_0} \left(\frac{M_a}{M_{He}} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - e^{-\frac{Lt_b}{VP_0} \left(\frac{M_a}{M_{He}} \right)^{\frac{1}{2}}} \right\} e^{-\frac{Lt_{dwell}}{VP_0} \left(\frac{M_a}{M_{He}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4-4)$$

ここで P_b は充填チャンバ内の He 圧力、 t_b は He の充填時間、 t_{dwell} は He の充填完了後、充填チャンバから取り出して蓄積チャンバにセットし、バックグラウンドの排気を開始するまでの時間である。前節で述べた通り P_b は 0.35 MPa、 t_b は 7 日間(604800 秒)、

t_{dwell} は5分である。要求される標準リークレート $L=10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ の計測リークレート換算値の時間推移を図4-8に破線で示す。

気密性が低く標準リークレートが約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ より高い場合は、標準リークレート約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ を計測リークレートに換算した時間推移プロファイルより値が高い領域(図4-8の破線より上)で、Heリークがサンプル表面からのHe放出を上回ると考えられる。しかし、168時間の計測時間内では、サンプル表面からのHe放出と封止を行ったサンプルからの計測リークレートが同じプロファイルであり、要求レベルの計測リークレート換算値より上の領域でのリークは未検出であった。また、HR methodに先立って、フロリナート(FC-72, 3M社)を用いたバブルテストを行い、数秒でHeが抜けることからHR methodでは測定が困難な標準リークレート $10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以上のサンプルは排除している。従って、犠牲マイクロ流路気密封止技術の気密性は要求レベルを満たす標準リークレート $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下であったと考えられる。

4.5 まとめ

本章では、犠牲マイクロ流路の気密封止性能を評価した。セルの要求条件として内容積 50 mm^3 、He封入圧力 0.25 MPa 、He圧変化が10年で1%と想定すると、要求される気密性は標準リークレートで約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下である。第3章で明らかにした設計指針に基づき、開口幅 $30 \mu\text{m}$ 、深さ $18 \mu\text{m}$ の断面形状が台形のSi流路を作製し、荷重と温度をパラメータとしたガラスフリットリフロー封止基礎実験を行った。その結果、ガラスフリット層に封止欠陥に繋がるボイドの形成を防ぐためには $460\sim 480^\circ\text{C}$ で 250 kPa 以上の荷重を印加する必要があることを明らかにした。加熱温度 480°C 、荷重 250 kPa でガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路封止を行い、内容積 0.12 mm^3 の微小キャビティを有するサンプルを作製し、内部にHeを封入した。高分解能HeリークテストのHR methodにより気密封止性能を評価した。リークテストの結果、犠牲マイクロ流路気密封止技術の気密性は標準リークレート約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下であることを実証した。

参考文献

- [1] S. Seltzer, “Developments in alkali-metal atomic magnetometry”, *Dissertation Princeton University*, 2008.
- [2] K. Okano, A. Terao, K. Ban, S. Ichihara, N. Mizutani, T. Kobayashi, “Development of high-sensitivity portable optically pumped atomic magnetometer with orthogonal pump and probe laser beams”, in *Proceeding of Sensors2012*, pp. 239–242, 2012.
- [3] H. Dong, J. Fang, B. Zhou, J. Qin, S. Wan, “Review of atomic MEMS: driving technologies and challenges”, *Microsystem Technologies*, Vol. 16, pp.1683–1689, 2010.
- [4] MI-STD-883-G, Method 1014.12, *Test method standard microcircuits. US Department of Defense*; 2006.
- [5] S. Sato, “RF MEMS packaging technology”, *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 7, pp.299–302, 2004.
- [6] M. Fujiyoshi, Y. Nonomura, H. Senda, “High-sensitivity leak testing method with High Resolution vacuum integrating technique”, in *proceeding of the 24th Sensor Symposium*, pp.99–102, 2007.
- [7] A. Goswami, B. Han, “On ultra-fine leak detection of hermetic wafer level packages”, *IEEE Transaction On Advanced Packaging*, Vol. 31, pp. 14–21, 2008.
- [8] D. Veyri , D. Lellouchi, J. Roux, F. Pressecq, A. Tetelin, C. Pellet, “FTIR spectroscopy for the hermeticity assessment of micro-cavities”, *Microelectronics Reliability*, Vol. 45, pp.1764–1769, 2005.
- [9] T. Marinis, J. Soucy, J. Lawrence, “Vacuum sealed MEMS package with an optical window”, in *proceeding of Electronic Components and Technology Conference 2008*, pp. 804 –810, 2008.

第5章 原子磁気センサ用セルの作製と評価

5.1 はじめに

10^{-16} T 以下の微弱な磁場を測定出来る SERF(Spin Exchange Relaxation Free)型 OPAM(Optically Pumping Atomic Magnetometer)の実用化に大きな期待が寄せられている[1]. 従来, SERF 型 OPAM 用のセルは, ガラス管とガスバーナーを用いたガラスワーク法で作製されてきた[2]. ガラスワーク法は高いアルカリ金属蒸気密度の長時間の維持に利点を有する一方で, アルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性の観点で課題を有する. そこで, 小型セルを作製する手法として微細加工技術が注目されている[3]. 微細加工技術で扱いやすい空気中で安定な試料をキャビティ内に搭載し, 化学反応によりアルカリ金属を生成するセル作製手法が既存の微細加工技術, 設備を活用出来ることからアルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性向上の点で有利である. この手法においてアウトガスによる酸化と加熱によるセル内壁への拡散によりアルカリ金属蒸気は消費されるが, セル内に付着させたアルカリ金属から補われることでアルカリ金属蒸気の飽和状態が維持される. そのため, SERF 型 OPAM の要件である 10^{19} atoms/m³ 以上の高密度なアルカリ金属蒸気を長時間実現するためには, アルカリ金属封入量の増大が重要である. また, 封止後のキャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成するためセル内にアウトガスが残留し, セル内に付着させたアルカリ金属表面が酸化される. 付着させたアルカリ金属表面が酸化膜に覆われると磁気センサとして使用時の加熱温度程度では, その下に存在するアルカリ金属が蒸気化され難くなり飽和蒸気密度が低下するため SERF 型 OPAM 用のセルの要件である蒸気密度 10^{19} atoms/m³ 以上を実現することが困難である. そこで, キャビティ内で化学反応によりアルカリ金属を生成する手法において, 残留アウトガスを低減可能な新規な封止手法が求められている. 本研究では, アルカリ金属封入量の増大のために AMST(Alkali Metal Source Tablet)を提案している. AMST はタブレット状の基材表面が有する微細構造の表面にアジ化バリウム(BaN_6)と塩化カリウム(KCl)の混合試薬を析出させた試料である. また, 残留アウトガス低減のために接合界面に設けたマイクロ流路をアウトガスのキャビティからの排気とバッファガスのキャビティへの導入に用いた後, 加熱と加圧でガラスフリットをリフローさせてマイクロ流路を気密封止する犠牲マイクロ流路気密封止技術を提案している.

本章では, 提案する AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いてセルを作製し, これら 2 つの要素技術の有用性を検証する. まず, セル構造の熱設計を伝熱解析に基づいて行う. 続いて熱解析に基づいて決定した形状, 寸法のパーツを作製し K セルを作製する. 作製したセルに対して吸光度測定および K 薄膜の厚み測定を行い, 2 つの要素技術の有用性を評価する. 最後に磁気ノイズを評価することで提案手法を用いて作製した K セルが SERF 型 OPAM として使用出来ることを検証する.

5.2 セル作製プロセス設計

5.2.1 セル構造と作製プロセス

作製したセルの構造を図 5-1 に示す。試料を保持するソースホルダーおよび磁気ノイズ測定用のレーザー光を透過させる光学窓を有し、アルカリ金属蒸気とバッファガスを満たすガラス製のセンサヘッドから構成される。

I. ソースホルダー

ソースホルダーは下から Si, ガラス, Si の 3 層構造である。

- 中間層のガラス基板に開けた貫通孔が形成するスペースに AMST が搭載される。AMST は第 2 章で述べた通り低温でアルカリ金属の高い生成効率を実現する新規な試料である。
- 中間層のガラス基板は AMST の加熱時に接合界面以上のパーツへの伝熱を抑えるための断熱層として機能する。温度要件とプロセスの実現性を考慮したガラス基板の厚みの最適化について 5.2.2.1 で述べる。
- 最上層の Si 基板には犠牲マイクロ流路が形成される。この犠牲マイクロ流路を用いてアウトガスの排気及びバッファガスのキャビティ内への導入を行った後、ガラスフリットリフローにより犠牲マイクロ流路を封じる。

II. センサヘッド

センサヘッドはガラスキューブに Si 製ヒーターを接合した構造である。

- ガラスキューブは、2 組の対向するガラス窓を有するため、磁場に対して垂直な励起用と測定用の 2 本のレーザーをセル内で直交させた SERF 型 OPAM において最もシンプルで省スペースの光学系を組むことが出来る[1]。ガラスキューブの寸法は 10 mm 角とした。10 mm 角より小さいセルの場合、アルカリ金属原子の壁との衝突によるスピン緩和(壁緩和)に起因するショットノイズが光学系の最適化に関わらず SERF 型 OPAM の磁気計測の目標分解能(サブ $\text{fT/Hz}^{1/2}$)を上回るためである[2]。
- Si 製ヒーターは、封止工程におけるガラスフリットの加熱に用いる。Si 製ヒーターは、低抵抗率の Si 基板に電圧を印加することで Si 基板全体が、ジュール熱で加熱するためのヒーターとして機能する。Si 製ヒーターの設計については 5.2.2.2 で述べる。Si 製ヒーター裏面には封止用のガラスフリットがパターニングされる。

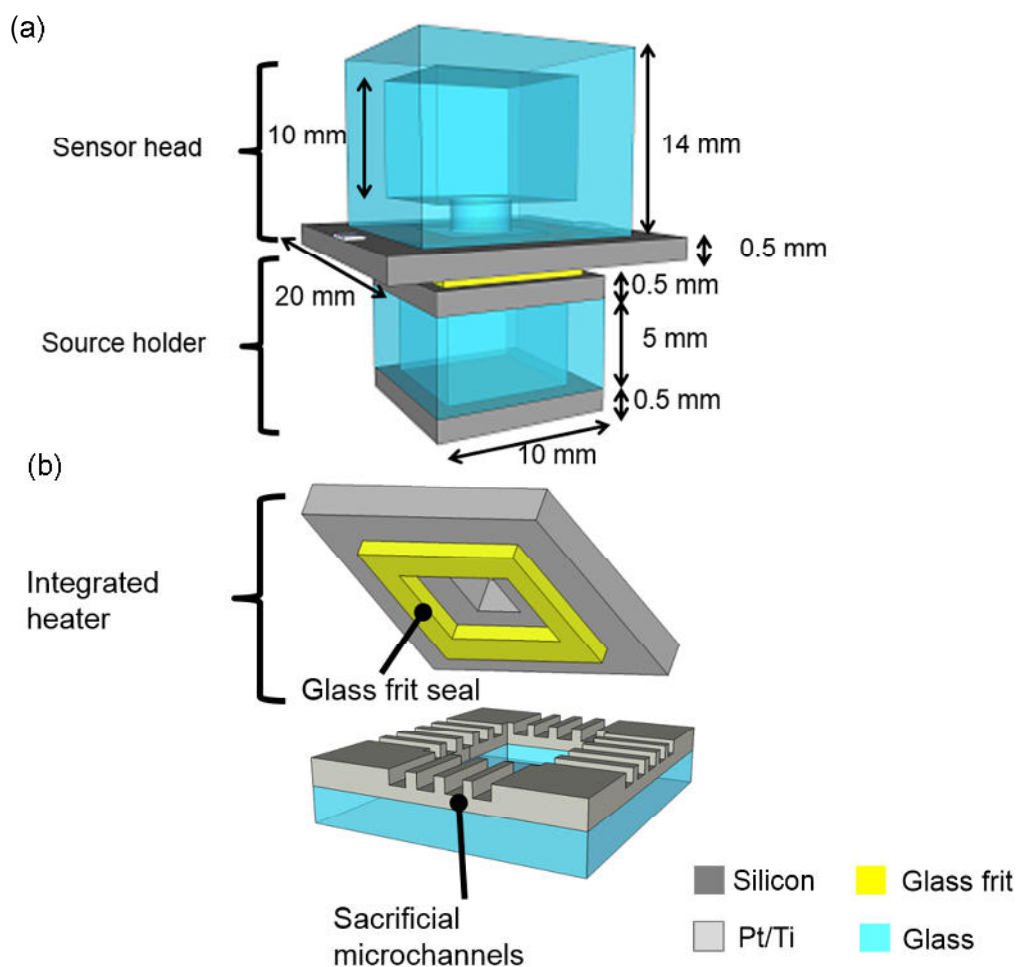


図 5-1. 新規なセル作製構造 (a) 構成と寸法, (b) Si 製ヒーターと犠牲マイクロ流路の詳細。

提案手法を用いたセルの作製手順を図 5-2 に示し、各ステップにおける Si 製ヒーターとソースホルダー底面を加熱する外部ヒーターの温度プロファイルを図 5-3 に示す。

- Step 1. 真空中でセル全体を加熱し、ベーキングを行う。加熱によりセル内壁および AMST 表面から放出されるアウトガスは接合界面の犠牲マイクロ流路を通して排気する。
- Step 2. ソースホルダーの底面から外部ヒーターを用いて AMST を加熱し、アルカリ金属を生成する。センサヘッドの上面を冷却して生成したアルカリ金属をセル内に付着させる。
- Step 3. セル周囲をバッファガスで満たし、犠牲マイクロ流路を通してセル内にバッファガスを導入する。
- Step 4. Si 製ヒーターを用いて、ガラスフリットリフローにより犠牲マイクロ流路を封じる。

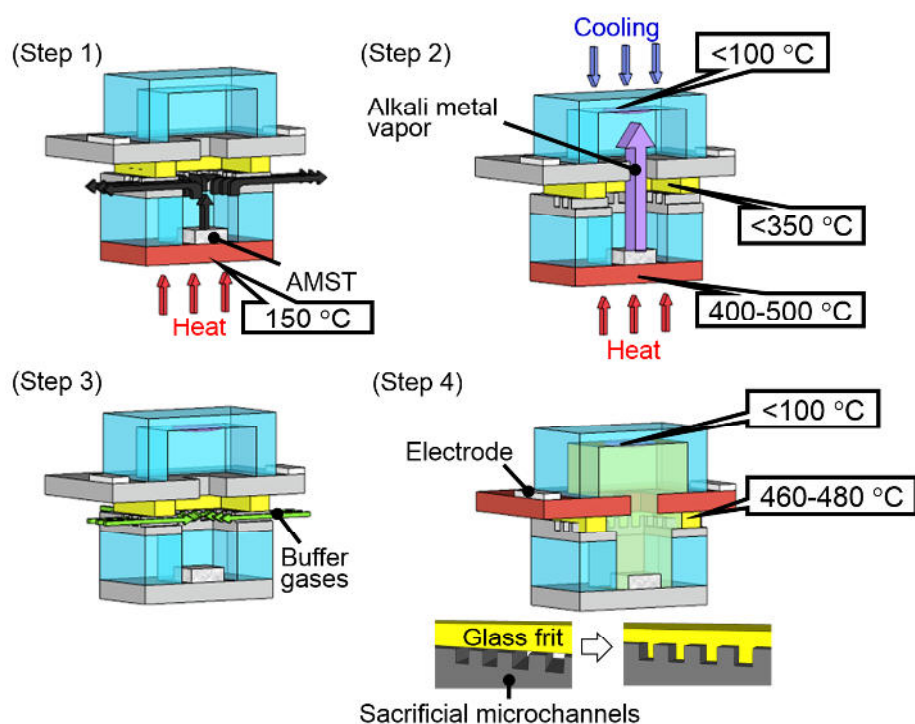


図 5-2. 新規なセル作製手順 (Step 1) ベーキング, (Step 2) アルカリ金属生成, (Step 3) バッファガス導入, (Step 4) ガラスフリットリフロー封止.

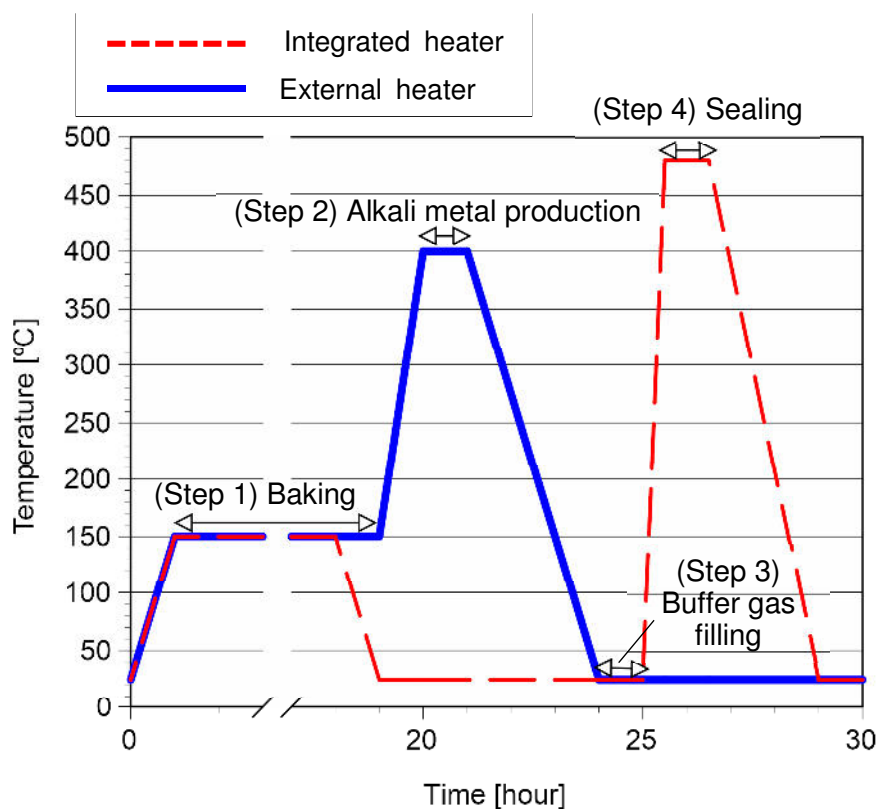


図 5-3 セル作製温度プロファイル.

5.2.2 セル作製プロセスの熱設計

セル作製プロセスの試料加熱工程および封止工程における温度要件を満足するセル構造の熱設計を行った。解析に用いた 3 次元モデルを図 5-4 に示す。図 5-1 に示すセルが後述する接合装置に装備されているステンレス(SUS304)製の上下ステージの間に挟まれている構成とした。解析に用いた材料特性を表 5-1 にまとめる。

5.2.2.1 試料加熱工程

図 5-1 Step 2 に示すように, AMST をソースホルダーの底面から加熱して生成されるアルカリ金属をセンサヘッドの天井内壁に付着させるために, センサヘッド天井内壁はアルカリ金属を付着可能な $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下となる必要がある。また, センサヘッドとソースホルダーの接合界面に存在するガラスフリット層は, 犠牲マイクロ流路が試料加熱工程で封止されないように, ガラスフリットの軟化点 $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ を考慮して $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下となることが求められる。これらの温度要件を実現するために必要なソースホルダーの中間層を構成するガラス基板の厚みを, ANSYS(株)サイバネットシステム)を用いた輻射を考慮した熱解析により見積もった。この熱解析では輻射解析の手法としてラジオシティ法を用いた。ラジオシティ法とは 3 次元の物体を写實的にレンダリングするためのアルゴリズムの一手法であり, 物体を構成する面を小さな面に分割し, それぞれの面で放射・吸収される光エネルギーの割合を求める方法である[4]。ソースホルダー底面に AMST の最高加熱温度として $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の均一温度条件を設定した。上ステージの裏面(サンプル側とは反対側)は冷媒を流して冷却することを想定して, 熱伝達係数 $300\text{ W/m}^2\text{K}$ を設定した[5]。

解析結果を図 5-5 に示す。ガラス基板の厚みが 5 mm の時, ガラスフリット封止層の温度がガラスフリットの軟化点 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ を十分に下回る $257\text{ }^{\circ}\text{C}$ となった。ガラス基板の厚みが 4 mm 以下ではガラスフリット封止層の温度が $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ を上回るため, ガラス基板の厚みは 5 mm とした。

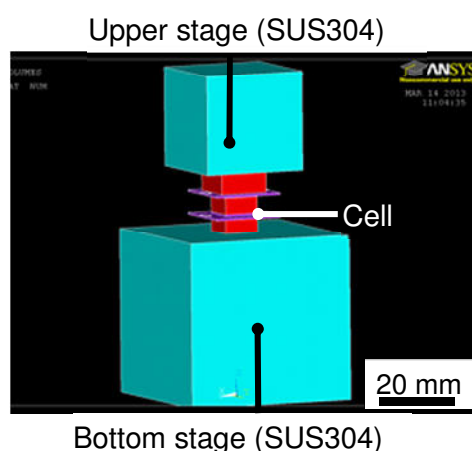


図 5-4 解析モデル概要

表 5-1 伝熱解析に用いた物性値[6-7]

Material	Thermal Conductivity [W/m K]		Resistivity [Ωcm]		Emissivity
	27°C	500°C	27°C	500°C	
Silicon	148	50.8	1.0×10^1	1.0×10^2	0.45
Si (highly doped)	75	22	1.7×10^{-3}	1.7×10^{-2}	0.45
Glass(TEMPAX)	1.10	1.36	3.9×10^{13}	6.3×10^7	0.95
SUS304	15	21	7.5×10^{-5}	9.0×10^{-5}	0.44
Pt	71.4	75.5	1.0×10^{-5}	2.8×10^{-5}	0.1

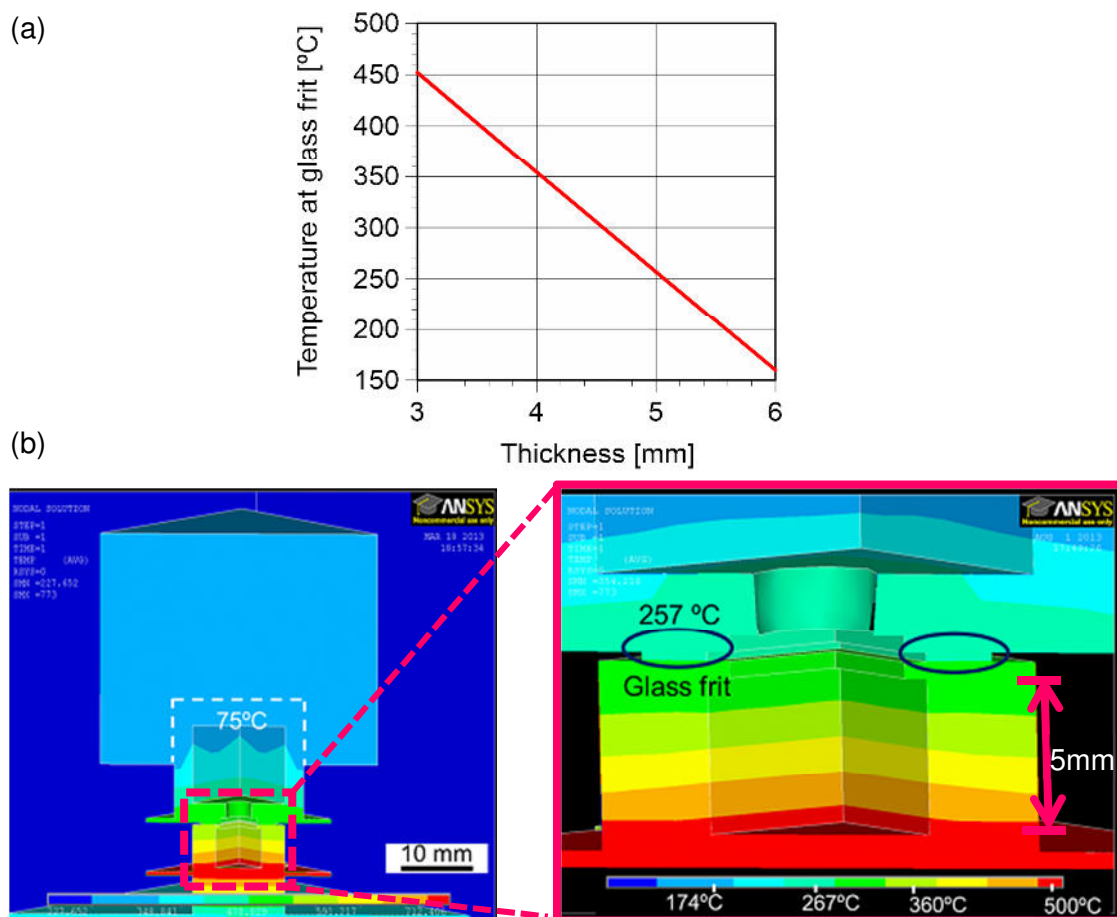


図 5-5 解析結果 (a) ガラス層厚みとガラスフリット封止層温度の関係, (b) 厚み 5 mm 時の解析結果.

5.2.2.2 封止工程

封止工程においてガラスフリット層を加熱するためにセルに集積するSi製ヒーターをANSYSの電気 - 熱連成解析を用いて設計した。Si製ヒーターは外形20 mm角，厚み0.525 mm，抵抗率 $0.02 \Omega \text{ cm}$ のP型Si基板上に，Pt/Tiを電極パターンに成膜し，中心部にアルカリ金属の通り道である貫通孔を形成した構造である。

図5-1 Step 4に封止工程時の温度要件を示す。第4章で述べた通り犠牲マイクロ流路の気密封止には $460 \sim 480^\circ\text{C}$ でのガラスフリット層の加熱が求められる。Si製ヒーターのアルカリ金属を通す貫通孔の大きさ，電極のサイズおよび配置を設計項目として，Si製ヒーター上にパターンニングされたガラスフリット層の面内温度分布が $470 \sim 480^\circ\text{C}$ に収まるSi製ヒーターの構造を検討した。

セル作製実験では，図5-6(e)に示す板状のPt電極を用いてSi製ヒーターに電圧を印加する。このPt電極は使用を重ねると変形するため，Si製ヒーター上のPt/Ti電極との接触箇所には偏りが生じる。さらにPt/Ti電極のSi基板への密着性が低い場合，Ti層とSi層の間での電気抵抗率が高くなり，Pt電極の接触箇所からSi基板へ偏って電流が流れる。本解析では電極の抵抗率を実際より3桁高い $0.01 \Omega \text{ cm}$ と仮定することでこの状態を考慮した。また， 0.1 MPa のHeによる自然対流熱伝達を想定し，境界条件としてHeに触れる面に熱伝達係数を設定した(図5-6(a))[8-9]。

Pt/Ti電極をSi製ヒーターの1辺全てを使った設計では，例えば図5-6(b)に示すようにSi製ヒーター上のPt/Ti電極との接触箇所が端部の場合，Si製ヒーター面内に著しい温度分布が発生した。電極サイズを小さくして，Si製ヒーターの辺の中央に配置した場合，電極の接触に偏りが存在する場合でも温度分布を低減出来た。 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の電極を一辺の中央部に配置し，貫通孔を外形に対して 45° 回転させた設計の場合(図5-6(c))，印加電圧5 Vの時，ガラスフリット層は $470 \sim 480^\circ\text{C}$ に加熱されることが示された。

また，封止工程時においてもセル天井内壁はアルカリ金属が付着可能な 100°C 以下であった。

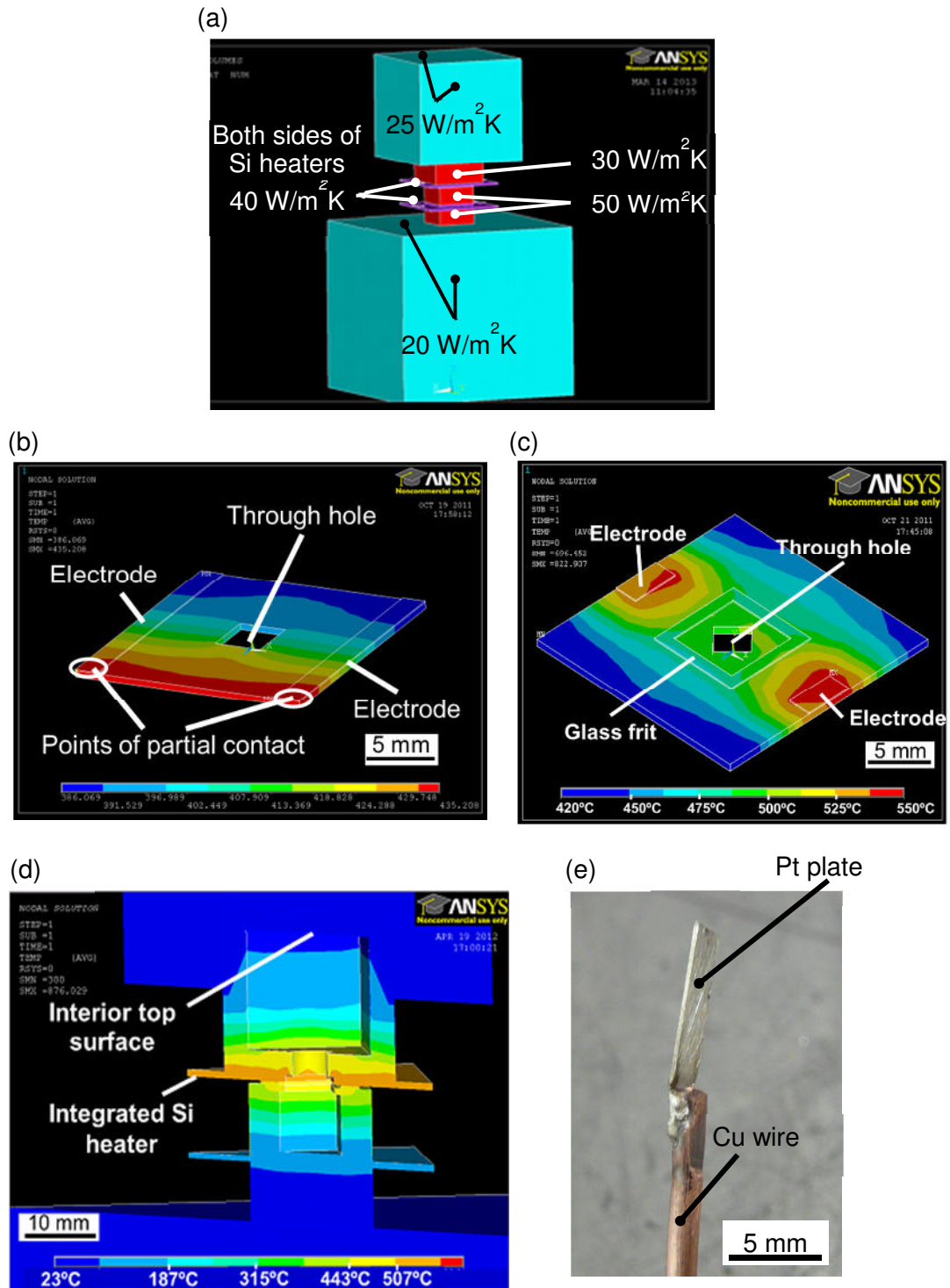


図 5-6 Si 製ヒーター解析結果 (a) 熱伝達係数, (b) 一边全体に電極を形成した場合の温度分布, (c) 一边の中央部に電極を形成した場合の温度分布, (d) 封止工程におけるセル温度分布, (e) 白金電極プレート.

5.3 セル作製方法

基板接合装置(WAP100 接合モジュール, (株)Bondtech)を用いて, 図 5-2 に示した温度プロファイルで K セルを作製した. パーツの作製方法の詳細は付録 A3.1, プロセスレシピは付録 A3.2 に示す. 接合装置の仕様を表 5-2 に, 模式図と外観写真を図 5-7 に示す.

接合装置は真空チャンバ, 真空ポンプ, 上下ステージ駆動システムから構成される. 真空チャンバ内にはサンプルを把持し荷重を印加するための上下ステージが備え付けられている. 上ステージにアルカリ金属生成工程中にセンサヘッド上面を冷却するために冷媒(ナイブライン Z-1, (株)東京理化工機)を -10°C で流した. K 型熱電対接続用フランジ((株)VIC インターナショナル)を用いて K 型熱電対をチャンバ内に導入し, 付録 A3.3 に示す通り, ガラスフリット封止層端部に接するようにセットアップし, 封止温度の測定を行った. 大電流用フランジ(A0279-2-CF, MPF products 社)を用いて Si 製ヒーターに電圧を印加するために導線を導入した. この導線と Si 製ヒーター上の Pt/Ti 電極に接触させる Pt 電極プレート((株)田中貴金属)を銀蝟で接続した(図 5-6(e)). 図 5-8 に示すように, セラミックス製のジグを用いて, センサヘッドとソースホルダーのアライメントおよび Si 製ヒーターへの Pt 電極プレートを用いた電圧印加を行った. セラミック製のジグを用いたセットアップの詳細は付録 A3.3.1 に, K セル作製の詳細は付録 A.3.3.2 に示す.

表 5-2 WAP100 接合モジュールのスペック.

Sample size	□10 mm, 4 inch wafer
Temperature[$^{\circ}\text{C}$]	600
Load[N]	6 – 200
Pressure[Pa]	10^{-5} – 200000(abs.)
Alignment accuracy [μm]	< 1

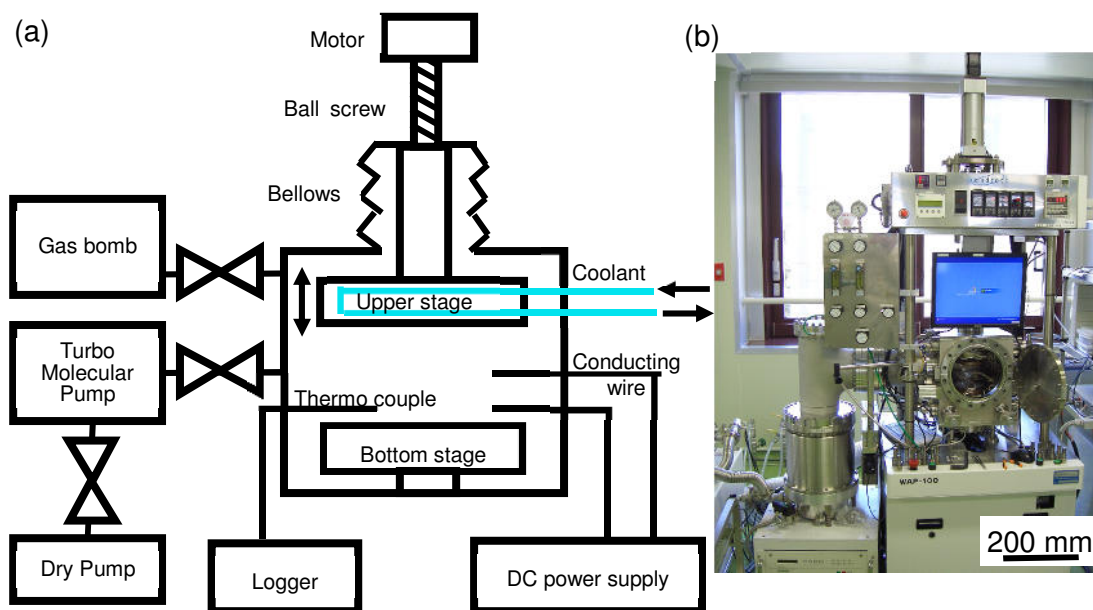


図 5-7 WAP100 概要 (a) 模式図, (b) 外観写真.

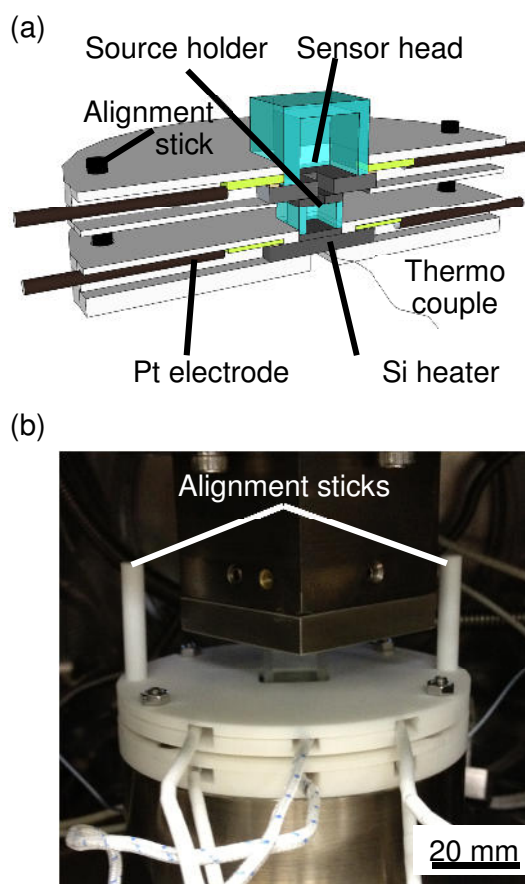


図 5-8 (a) セラミックジグによるセットアップ模式断面図, (b) 接合装置真空チャンバ内でのセットアップの様子.

5.4 セル作製結果

5.4.1 原子密度測定

封止直後の K セルの外観を図 5-9(a)に示す. 図 5-9 (b)に再掲する 5.2.2 の熱解析結果において, K が付着可能な 100 °C 以下を示したセンサヘッド天井内壁に金属光沢を有する K 薄膜が付着した. 作製したセルの K 蒸気密度を評価するために, K の吸収波長である 770.108 nm における吸光度測定を以下の手順で行った.

- Step 1. 作製した K セルを, 均熱ジグ内にセット. 均熱ジグは, ラバーヒーター, 断熱材(柵マイクロサーム), 熱電対から構成され, 側面にはレーザー透過用のアクリル製の光学窓を設けてある(図 5-10(a)).
- Step 2. K セルをセットした均熱ジグを分光光度計(V-650, 株式会社JASCO)の測定室に, レーザー光がセル中心付近を透過するようにセット(図 5-10(b)).
- Step 3. 180 °C でセルを加熱.
- Step 4. 数時間ごとに数回, レーザーを波長 771~769 nm でスキャンして透過率を測定.

同じ条件で作製した 2 つのセルを用いて測定した吸光度の経時変化を図 5-11 に示す. 180 °C, 24 時間の連続加熱では吸光度が変化しなかった. 1 つのセルの加熱開始から 24 時間後の吸光度測定結果は 180 °C において 67.65 %であった(図 5-12). この吸光度測定結果を用いて, 次式により, K 密度を算出した[10].

$$I_{out} = I_{in} e^{\left(\frac{-n_K c r_e f \Gamma}{2 \left\{ (\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right\}} l \right)} \quad (5-1)$$

ここで I_{out} 及び I_{in} はそれぞれ, 透過光強度, 入射光強度, n_K [atoms/m³] は K 密度, c [m/s] は光速, ν [Hz] はレーザー光の周波数, ν_0 [Hz] は K 原子の吸収線の共鳴周波数であり $c/770.108$, r_e [m] は古典電子半径 2.82×10^{-15} , $f \approx 1/3$ は振動子強度, Γ [GHz/amg] は K の吸収線の線幅であり 13.3, l [mm] はセル内を透過するレーザーの光路長であり 10 mm である. 180 °C, 24 時間加熱を続けた後の 180 °C における K 蒸気密度は, 4.2×10^{19} atoms/m³ であった. これは, 180 °C における K の飽和蒸気密度 6.0×10^{19} atoms/m³ の 70% であり, SERF 条件を実現することが可能な高い密度であった[1]. また, 吸光度測定を行った 2 つのセルは, 測定後も金属光沢を有する K 薄膜が付着しており, 目視では封止直後の様子と変わらなかった. しかし, どちらも, 2 回目の測定では吸光が見られず, 取り出して観察をすると金属光沢は失せ, 側面に白い薄膜が付着していた(図 5-13). セルを破壊し, 天井内壁に付着した K₂O 薄膜の厚みを X 線光電子分光分析により測定したところ, 約 5 µm であった.

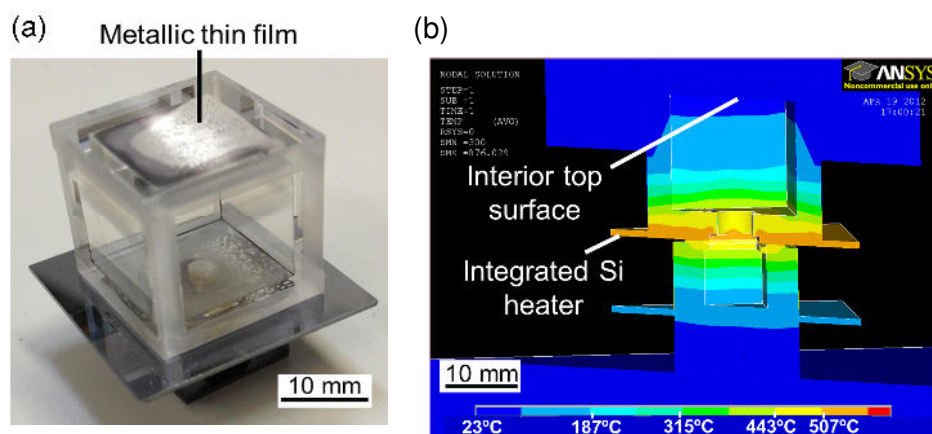


図 5-9 K セル作製結果 (a) 作製した K セル外観, (b) 封止工程の熱解析結果.

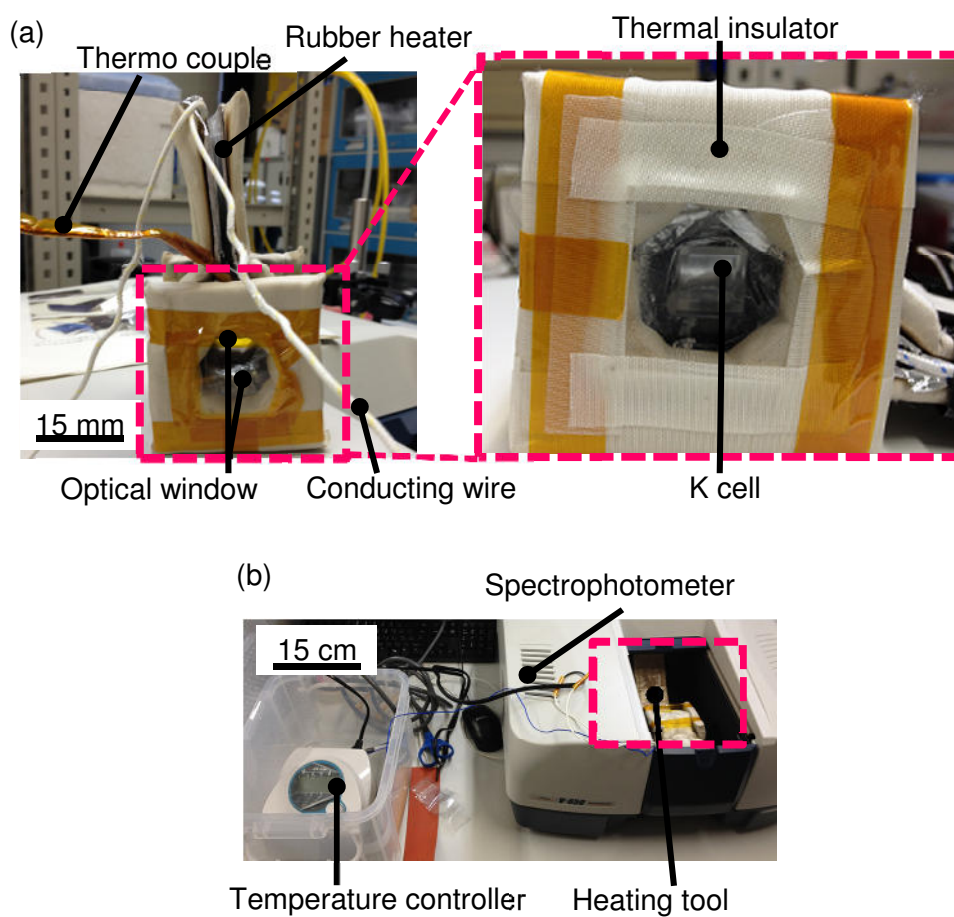


図 5-10 吸光度測定セットアップ (a) 均熱ジグ, (b) 分光光度計へのセットアップ.

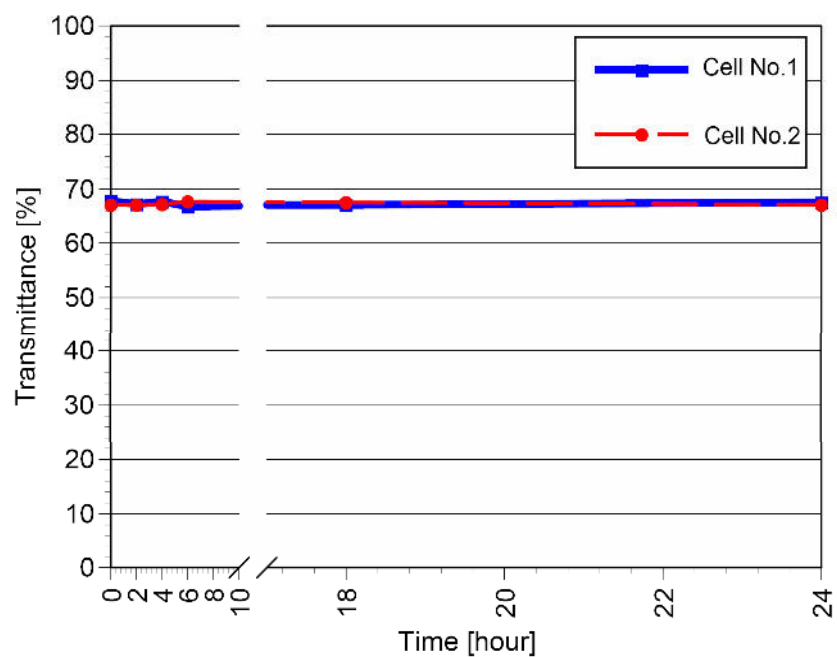


図 5-11 吸光度の経時変化.

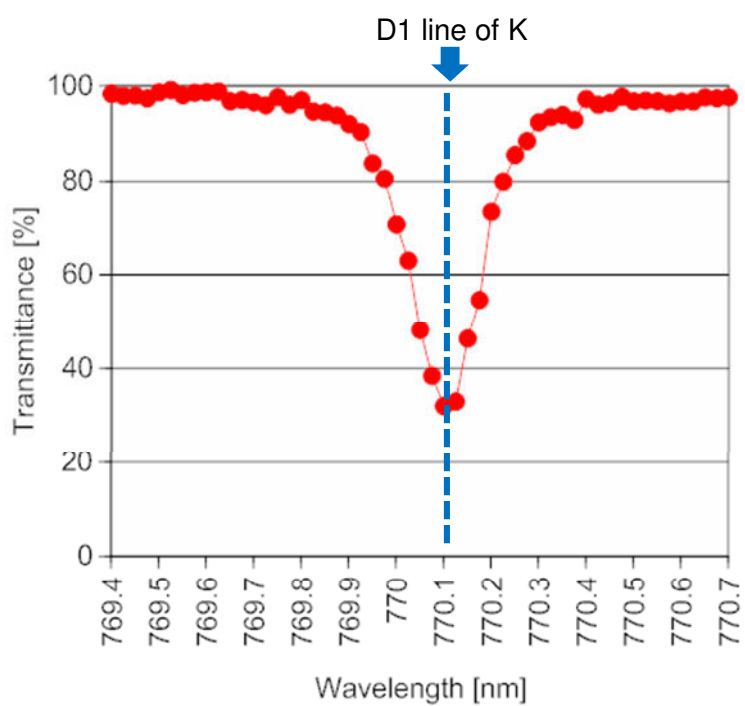


図 5-12 吸光度測定結果.

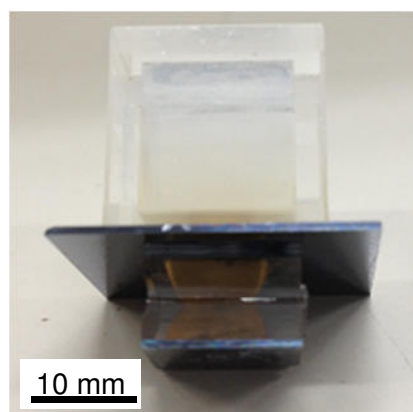


図 5-13 2 回目の加熱後のセル概観.

5.4.2 磁気ノイズ測定

吸光度測定により 10^{19} atoms/m³ 以上の K 密度を確認出来たセルを用いて、磁気ノイズを測定した。心磁、脳磁等の数 Hz～数百 Hz の低周波数の生体磁場計測が本研究の主たる応用先であるため、100 Hz での磁気ノイズを測定した[11-12]。

磁気ノイズ測定は、吸光度の確認後、約 24 時間経過してから実施した。測定装置の構成と外観を図 5-14 に示す。装置は、光学定盤上に、3 軸磁気シールド、レーザー、レンズ、プリズム、偏光板等の光学系が組まれている。磁気シールド内部にはセルを設置する架台、セルを加熱するオープン、ヘルムホルツコイルが備え付けられている。磁気ノイズの測定手順を以下に示す[10]。

- Step 1. セルを 3 軸磁気シールド(柵オータマ)内のオープン内で 180 °C に加熱。セルをオープン内の架台上にセットした様子を図 5-15 に示す。
- Step 2. 波長 770.108 nm, ビーム径 30 mm のポンプレーザー(外部共振器型半導体レーザー, Tiger, Sacher Lasertechnik 社)をセル全体に照射。
- Step 3. 波長 770 nm, ビーム径 10 mm の直線偏光のプロブレーザー(外部共振器型半導体レーザー, Lion, Sacher Lasertechnik 社)をポンプレーザーと直交するようセルに照射。
- Step 4. プロブレーザーの偏光面の回転角をポラリメーター(差動アンプ(Nirvana model2007, Newfocus 社)と偏光ビームスプリッタで構成)で測定。

測定の結果、作製した K セルを用いた 100 Hz での磁気ノイズは約 50 pT であった。また、加熱開始から約 4 時間後にプロブ光の信号が得られなくなった。作製した K セルを用いて評価した磁気ノイズは、リファレンスとしてガラスワーク法で作製した K セル(リファレンスセル)を同じセットアップ、測定条件の下で測定した結果より約 2 桁高かった。なお、リファレンスセルはサイズが 30 mm 角であり、本研究で作製した K セルと同程度のアルカリ金属蒸気密度であり、バッファガス圧は 1.5 倍の 0.15 MPa であった。磁気ノイズ測定後、オープンから取り出したセルを観察したところ、セル

天井内壁に付着している K 薄膜の大部分の金属光沢が失われ、センサヘッドの側面に白い薄膜が付着していた (図 5-16)。

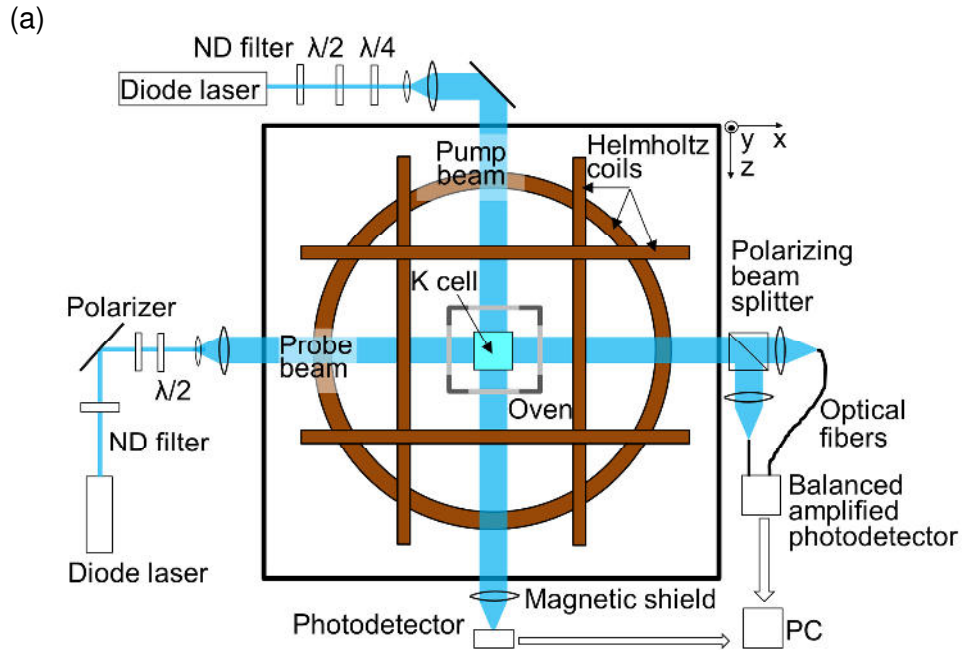


図 5-14 磁気ノイズの測定装置概要.

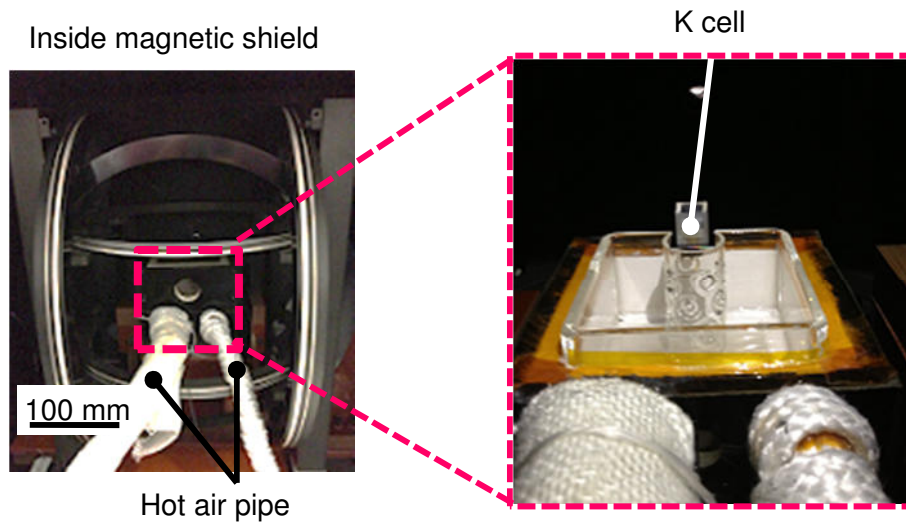


図 5-15 均熱オーブン内にセルをセットした様子.

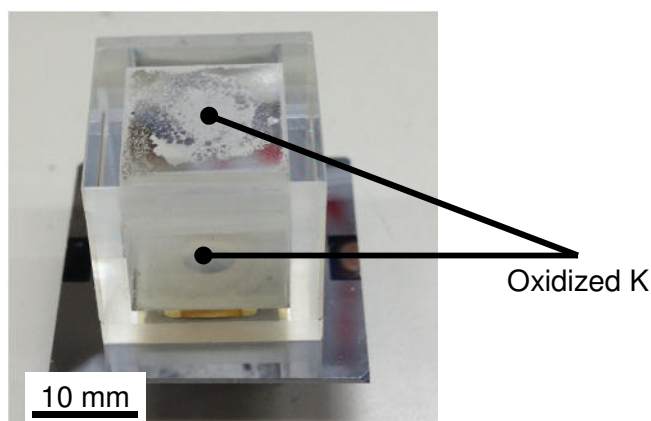


図 5-16 測定直後のセル外観.

5.5 考察

I. AMST の有用性

拡散と酸化により消費されたアルカリ金属蒸気の分を，セル内壁に付着させたアルカリ金属の蒸気化によって補うことでアルカリ金属蒸気の飽和状態が維持される．封入したアルカリ金属量が少ない場合，飽和蒸気密度を長時間維持することが困難になる．そのため，SERF 型 OPAM の要件である 10^{19} atoms/m³ 以上の高密度なアルカリ金属蒸気を長時間維持するためには，飽和蒸気密度を長期間維持することが出来るようアルカリ金属封入量の増大が重要である．約 500 μ g の K を含む約 5 μ m 厚の K₂O 膜が天井内壁に付着していたことから，第 2 章で得られた結論の通り AMST を用いて高効率な生成が実現されたことを明らかにした．

II. 犠牲マイクロ流路気密封止技術の有用性

吸光度測定結果から算出した蒸気密度が 180 °C における飽和蒸気密度の 70%であったことは，セル内の蒸気温度が実際には 180 °C よりも低かったことが考えられる．飽和蒸気密度が 4.2×10^{19} atoms/m³ になる温度は 167 °C である[2]．吸光度測定ではヒーターで加熱する面とレーザー光を通す 2 面があり，生じる温度分布からレーザー光透過領域の温度が 167 °C 程度に低下していたと推察される．

封止後のセル内に多量のアウトガスが残留すると，セル内に付着させたアルカリ金属がアウトガスを吸着し表面が酸化される．この状態では，K を用いたセルの使用温度 180 °C 程度の加熱では，融点が 490 °C 以上の酸化カリウム(K₂O)の下に存在する K の蒸気化が妨げられ，セル内の蒸気密度が低下する．このようなセルは使用前にアルカリ金属付着部分を 500 °C 以上の高温で加熱することで飽和蒸気密度が実現されるが，高温加熱はセル内壁への K の拡散とアウトガスによる酸化を進行させる．作製したセルは高温加熱を必要とすることなく 4.2×10^{19} atoms/m³ の高密度な K 蒸気を実現された

ことから、犠牲マイクロ流路気密封止技術により残留アウトガスが低減され、付着させたアルカリ金属表面の酸化が低減されたことが推察される。さらに、180 °C、24 時間の加熱では吸光度が変化せず、加熱終了後の K 薄膜の顕著な酸化も確認されなかったことから犠牲マイクロ流路気密封止技術により気密封止が実現されたことが推察される。

III. 磁気ノイズ

続いて、作製した K セルを用いて評価した磁気ノイズが、同じセットアップおよび条件の下で計測したリファレンスセルの結果より約 2 桁高かった原因を考察した。序論で述べた通り OPAM の磁気ノイズは、次式で表されるショットノイズに支配される [13].

$$\delta B = \frac{1}{\gamma \sqrt{n T_2 V t}} \quad (5-3)$$

ここで γ は磁気回転比と呼ばれる原子によって異なる定数, n はセル内のアルカリ金属蒸気の密度, T_2 はスピン偏極が減衰するまでのスピン緩和時間, V はセルの内容積, t は測定時間である。作製した K セルとリファレンスセルの γ , n , t は等しく、作製した K セルの内容積 V はリファレンスセルの 1/9 倍である。そのため式(5-3)から、ショットノイズが約 2 桁大きくなった原因として、作製した K セルを用いた磁気ノイズ評価中のスピン緩和時間 T_2 が約 3 桁短かったことが考えられる。作製した K セルは、K 蒸気密度 n がリファレンスセルと同程度の高密度であったことから、K 原子同士の衝突によるスピン緩和が抑制される SERF 条件は実現されていたと考えられる。しかし、壁との衝突によるスピン緩和を抑制するためのバッファガス圧が、作製した K セルの場合はリファレンスセルの 2/3 倍であったことから、K 原子と壁との衝突によるスピン緩和(壁緩和)がリファレンスセルよりも大きかったと推察される [10]。1 気圧程度のバッファガス圧では壁緩和は壁からの距離が約 2,3 mm 程度までの領域において大きく、作製した K セルの内寸が 10 mm であるのに対して、プローブ光のビーム径も 10 mm であったことから壁緩和による磁気ノイズが測定された結果、 T_2 が約 3 桁長くなったことが推察される [13]。この問題に対して、10 mm 程度の小型セルを用いる場合に、ビーム径を小さくしたプローブ光を用いることが対策として考えられ、ビーム径を変更した場合のレーザー光強度等の光学系の最適化が求められる。また、本研究では焦点を当てなかったバッファガス封入圧の高圧化が今後の取り組みとして必要である。

IV. 寿命

2 回目の吸光度測定において吸光が起こらなかった原因、および磁気ノイズ測定において加熱開始から約 4 時間後にプローブ光の透過光の信号が得られなくなった原因を考察した。磁気ノイズ測定時にはセル内に K 以外に 180 °C で化学反応を起こし得る物質

が存在しないため、側面に付着した白い薄膜は、K が酸化されて生じた K_2O であると推察される。K が酸化された原因としてリークによる空気混入が疑われる。セルの各部品を顕微鏡で観察した結果、犠牲マイクロ流路を有する Si 基板に亀裂を確認した。この亀裂がリークの原因であると考えられる (図 5-17)。亀裂が発生した原因としては、付録 A3.2 に示す通り加熱温度 480°C での陽極接合時に Si と 5 mm 厚のガラス基板熱膨張係数の違いにより歪が生じ、貫通孔の角部に応力集中が起こった状態に、セル作製プロセスから磁気ノイズ測定までの数回に渡る昇温、降温による熱衝撃が加わったことで、応力集中箇所を起点に亀裂が発生した可能性が考えられる。この問題に対して下記の対策が考えられる。

1. 応力集中を防ぐための犠牲マイクロ流路基板の設計
2. 歪みを低減するための陽極接合温度の低温化

1. の具体案としては貫通穴角部に丸みをつけることが対策として挙げられる。本研究ではプロセスの容易性を重視して KOH 異方性ウェットエッチングにより貫通孔を加工したが、等方性のエッチングを組み合わせることで貫通孔を形成することで角部に丸みをつけることが考えられる。2. の具体案としてはソースホルダーのガラス基板を 1 mm 程度に薄くすることで 350°C 程度の低温加熱での陽極接合が可能になる。ソースホルダーに厚み 1 mm 以下のガラス基板を用いる場合でも、セル内にアルカリ金属を付着可能な約 100°C 以下の領域を確保することが求められる。そのためには、より低温で高効率なアルカリ金属生成が求められる。

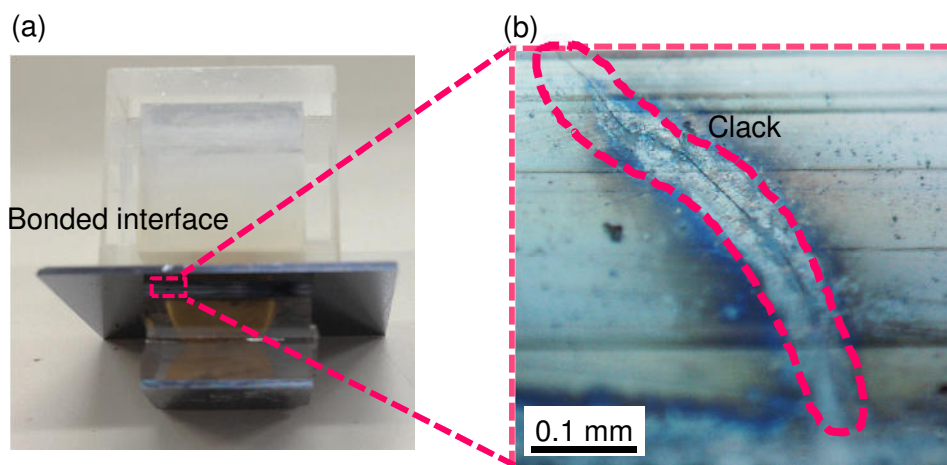


図 5-17 犠牲マイクロ流路基板の亀裂 (a) 亀裂の箇所, (b) 亀裂の様子.

5.6 まとめ

本章では、AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いて K を封入したセルを作製し、2 つの要素技術の有用性を検証した。提案したセルは、10 mm 角のガラスキューブにガラスフリット加熱用の 20 mm 角 Si 製ヒーターを集積したセンサヘッドと、犠牲マイクロ流路を有する Si 基板とガラス基板から構成される 10 mm 角のソースホルダーから構成される。ソースホルダーには AMST を搭載した。

まず、K セル作製工程における温度要件を満足するために、試料加熱工程及び、封止工程におけるセルの熱解析を行った。ソースホルダーを構成するガラス基板の厚みが 5 mm の時、センサヘッド天井内壁温度はアルカリ金属が付着可能な 75 °C となること、およびガラスフリット封止層温度がガラスフリット軟化点を十分に下回る 257 °C となることを伝熱解析により明らかにした。封止工程において、2 mm×4 mm の Pt/Ti 電極を Si 製ヒーターの辺の中央に配置し、3 mm×3 mm の貫通孔を外形に対して 45 ° 回転して配置した時、Si 製ヒーター上に塗布したガラスフリット封止層の温度がガラスフリットリフローの最適加熱温度内である 470~480 °C となり、センサヘッド天井内壁温度は K を付着可能な 30 °C に保たれることを明らかにした。

最後に、AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いて 10 mm 角の K セルを作製した。吸光度測定による K 蒸気密度の評価の結果、SERF 型 OPAM の要件を満たす蒸気密度 4.2×10^{19} atoms/m³ がアルカリ金属付着箇所の使用前の高温加熱を要することなく実現されたことからアウトガスの低減が実現されたと考えられる。また、吸光度が 24 時間変化せず付着させた K 薄膜の酸化も見られなかったことから気密封止が実現されていることも確認した。これにより犠牲マイクロ流路気密封止技術の有用性を実証した。また、付着した K 薄膜の厚み測定から、長時間に渡って高密度なアルカリ金属蒸気を維持することが出来る約 500 µg の K を生成、付着させることが出来た。これにより AMST の有用性を実証した。

作製した K セルを用いて SERF 型 OPAM として磁気ノイズを測定した結果、磁気ノイズは約 50 pT/Hz^{1/2} であった。このノイズレベルは従来から高密度なアルカリ金属蒸気を封入したセルを作製してきたガラスワーク法により作製した 30 mm 角のガラスセルをリファレンスとして用いて、同じセットアップ、条件で測定した際のノイズレベルよりも約 2 桁高かった。この原因として、作製したセルはリファレンスセルと比較してセル容積が小さいことおよびバッファガス圧が低く、壁との衝突によるスピン緩和の影響が大きい上に、10 mm 角のセルに対して 10 mm 径のプローブ光を用いたことで測定される壁緩和の影響が大きくなり、結果としてショットノイズが 2 桁大きくなったと推察した。これに対して、今後、生体磁気計測への適用に向けて、小型セルに適した光学系の最適化および、バッファガス封入圧の高圧化が必要である。また、磁気ノイズ測定中、加熱から 4 時間経過後に透過するプローブ光の信号が得られなくなった。この原因として、5 mm 厚のガラス基板を接合するために 480 °C の高温加熱

を必要とした陽極接合により生じた Si 流路基板の応力集中箇所に、測定のために昇温と降温を繰り返したために熱衝撃で亀裂が生じ、リークが発生したと推察した。これに対して、応力集中を低減する犠牲マイクロ流路基板の設計、アルカリ金属生成温度の低温化によるソースホルダーのガラス基板の薄型化が今後の課題である。

参考文献

- [1] S. Seltzer, “Developments in alkali-metal atomic magnetometry”, *Dissertation Princeton University*, 2008.
- [2] K. Okano, A. Terao, K. Ban, S. Ichihara, N. Mizutani, T. Kobayashi, “Development of high-sensitivity portable optically pumped atomic magnetometer with orthogonal pump and probe laser beams”, in *Proceeding of Sensors2012*, pp. 239–242, 2012.
- [3] H. Dong, J. Fang, B. Zhou, J. Qin, S. Wan, “Review of atomic MEMS: driving technologies and challenges”, *Microsystem Technologies*, Vol. 16, pp.1683–1689, 2010.
- [4] P. Greenberg, M. Cohen, K. Torrance, “Radiosity: A method for computing global illumination”, *The Visual Computer*, Vol. 2, pp. 291–297, 1986.
- [5] <http://www.paratherm.com/heat-transfer-fluids/lowtemp/paratherm-lr/compared-to-glycol-s-lr/>
- [6] 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”, 丸善, pp.I-731, II-73,74, 611, 2004.
- [7] S.M.Sze, “半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術 第 2 版”, pp. 46, 産業図書, 2005.
- [8] 平田 哲夫, 田中 誠, 石川 正昭, 羽田 善昭 著, “例題で分かる伝熱工学”, pp. 60–64, 森北出版, 2005.
- [9] 杉本 信正, “境界層理論から見た熱音響振動とその安定性解析”, *ながれ*, Vol.24, pp.381–393, 2005.
- [10] K. Kamada, S. Taue, T. Kobayashi, “ Optimization of Bandwidth and Signal Responses of Optically Pumped Atomic Magnetometers for Biomagnetic Applications”, *Japanese Journal of Applied physics*, Vol. 50, 056602, 2011.
- [11] R. Henson, E. Mouchlianitis, K. Friston, “MEG and EEG data fusion: Simultaneous localisation of face-evoked responses”, *NeuroImage, Volume 47*, pp. 581–589, 2009.
- [12] D. Cohen, “ Magnetic Fields around the Torso: Production by Electrical Activity of the Human Heart”, *Science*, Vol.156, pp. 652–654, 1967.
- [13] J. Allred, R. Lyman, T. Kornack, M. Romalis, “A high-sensitivity atomic magnetometer unaffected by spin-exchange relaxation”, *Physical. Review Letters*, Vol. 89, 130801, 2002.

第6章 結言

本研究では、極低温状態が不要で微弱な磁場計測を実現出来る SERF(Spin Exchange Relaxation Free)型 OPAM(Optically Pumped Atomic Magnetometer)の実用化に向けて、 10^{19} atoms/m³ 以上のアルカリ金属蒸気密度が長時間実現されるセルを、微細加工技術を用いて作製するための要素技術の確立と有用性の実証に取り組んだ。

第1章では、従来の微細加工技術によるセル作製手法の SERF 型 OPAM の実用化に向けた課題を明らかにし、本研究の目的を明らかにした。OPAM や小型原子時計(Chip Scale Atomic Clock: CSAC)用のセルを微細加工技術により作製する手法では、アルカリ金属はキャビティ内で化学反応により生成される。キャビティ内に搭載する試料は、空气中で安定なため既存の微細加工技術、設備を活用出来ることから従来のガラス管とガスバーナーを用いたセル作製手法の課題であったアルカリ金属封入量の均一化および小型セルの生産性向上が期待出来る。しかし、CSAC 用のセル作製手法を、高密度なアルカリ金属蒸気を必要とする SERF 型 OPAM 用セル作製手法として応用するためには下記2点が重要となる。

- I. アルカリ金属蒸気はセル内壁への拡散および、セル内壁から放出されるアウトガスにより酸化される。消費されたアルカリ金属蒸気の方は、セル内壁に付着させたアルカリ金属の蒸気化によって補うことでセル内の飽和状態が維持される。CSAC 用のセル作製手法において、封入したアルカリ金属量が少ない場合、飽和蒸気密度を長時間維持することが困難である。そのため、SERF 型 OPAM の要件である 10^{19} atoms/m³ 以上の高いアルカリ金属蒸気密度の長時間の維持にはアルカリ金属封入量の増大が重要である。
- II. CSAC 用のセル作製手法において封止後のセル内に残留するアウトガスが多い場合、セル内に付着させたアルカリ金属がアウトガスを吸着し、付着させたアルカリ金属の表面が酸化される。この状態では、例えば K を用いたセルの使用温度 180 °C 程度の加熱では、融点が 490 °C 以上の酸化カリウム(K₂O)の下に存在する K の蒸気化が妨げられ、セル内の蒸気密度が低下する。このようなセルは使用前にアルカリ金属付着部分を 500 °C 以上の高温で加熱することで飽和蒸気密度が実現されるが、高温加熱はセル内壁への K の拡散とアウトガスによる酸化を進行させる。そのため、セル内に残留するアウトガスは出来る限り低減されなければならない。

本研究では、I. を実現する新規なアルカリ金属発生源として AMST(Alkali Metal Source Tablet)を提案した。AMST は多孔質構造のアルミナまたはマイクロピラー配列構造を付与したシリコン(Si)チップの表面に、300 °C 程度の低温でアルカリ金属を生成するアジ

化バリウム(BaN_6)と塩化カリウム(KCl)の混合試薬を析出させることで作製される。多孔質あるいはマイクロピラーの微細構造の広い表面に試薬を析出させることで、試薬間の接触面積を増大させて反応効率の向上を実現する。また、II. を実現する新規な封止技術として犠牲マイクロ流路気密封止技術を提案した。犠牲マイクロ流路気密封止技術は、セルを構成する基板の接合界面に形成したマイクロ流路を用いてアウトガスの排気及びバッファガスのキャビティ内への導入を行った後、ガラスフリットの加熱軟化(リフロー)によりマイクロ流路の気密封止を行う封止技術である。封止材料として低融点ガラスパウダーの凝集体であり、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の気密封止に実績を有するガラスフリットを用いることでメタルフリー、高気密封止を実現した。本研究では、これら2つの要素技術の確立と、その有用性の実証を目的とした。

第2章では、低温でアルカリ金属の高い生成効率を実現するタブレット状の試料であるAMSTを提案した。試薬として空気中で安定、 300°C 程度の低温でKを生成する BaN_6 と KCl の混合試薬を選定した。溶解度の異なる BaN_6 と KCl の析出膜は積層構造となる。一方、反応は2つの試薬の接触界面で起こるため、析出の足場を広くすることで、試薬の接触面積が広くなり反応効率が増大すると考えられる。そこで、析出させる足場を表面積の広い微細構造とした。微細構造を形成する基材として熱伝導率の高さ、耐熱性、試薬との反応性の低さ、電気抵抗率の高さ、アウトガスの少なさから、アルミナとSiを選定した。微細構造としてアルミナの場合は多孔質、Siの場合はマイクロピラーの配列構造を採用した。

微細構造による表面積の増大が生成効率に与える影響を検討するために、AMSTを 320°C 、真空中で1時間、加熱してKの生成を行い生成効率の定量評価を行った。その結果、孔径 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上の多孔質アルミナと、全てのSiピラーで、フラットなSi基板の生成効率を上回った。これによりAMSTのコンセプトである、微細構造を有する基材表面に試薬を析出することで高い生成効率を得られることを実証した。試薬の析出状態の観察により、生成効率が高かった孔径 $170\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質アルミナとピラー径 $320\text{ }\mu\text{m}$ のSiピラーでは、 BaN_6 と KCl が微細構造表面に一様に析出したことを明らかにした。表面積の増大により試薬の接触面積が増大した結果、期待した通り生成効率が向上したと推察した。一方、生成効率が低かった孔径 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質アルミナとピラー径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のSiピラーでは、 BaN_6 が微細構造の表面に一様に析出されていたのに対して、 KCl は微細構造の表面ではなく基材表面に偏って $100\text{ }\mu\text{m}$ 角以上の薄板形状の結晶となって析出して分離が生じた結果、生成効率が低下したと推察した。

第3章では、雰囲気制御に関する要求条件として、大気圧から 10^2 Pa までの粗引きおよびバッファガス導入の所要時間として約1時間、アウトガス低減のために到達真空度として 10^{-7} Pa 程度を考慮して犠牲マイクロ流路の断面寸法を、開口幅、深さ共に

10 μm 以上と結論づけた。

犠牲マイクロ流路の形成アプローチとして、Si バルクマイクロマシニングを用いて Si 基板に流路を加工する「Si 流路」とフォトレジストを犠牲層としてガラスフリット層内に流路を設ける「ガラスフリット製流路」の2種類を提案した。樹脂流動解析を応用したガラスフリットリフロー解析により、犠牲マイクロ流路の形成アプローチ、断面形状が、ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路の封じ易さに与える影響を検証した。解析の結果、以下の3点を明らかにした。(1) Si 流路よりもガラスフリット製流路の方が総じて封じ易い、(2) Si 流路では断面形状に依存して封じ易さが大きく異なり、ガラスフリット製流路では Si 流路よりは断面形状による封じ易さに違いが見られない、(3) これらの違いが発生するメカニズムとして、リフロー中のガラスフリットの流速ベクトルに着目した結果、流路壁面(Si 流路では側面、ガラスフリット製流路では底面)からの流動抵抗が封じ易さに大きく影響を与える。

以上の議論より、角部が鋭角のV溝流路は、その封じ難さから角部に封止欠陥が発生する可能性が高いと考えられ、ガラスフリット製流路または断面形状が台形の Si 流路が犠牲マイクロ流路として適していると結論づけた。

第4章では、犠牲マイクロ流路の気密封止性能を評価した。セルの要求条件として内容積 50 mm^3 、He 封入圧力 0.25 MPa、He 圧変化が10年で1%と想定すると、要求される気密性は標準リークレートで約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下である。第3章で明らかにした設計指針に基づき、開口幅 30 μm 、深さ 18 μm の断面形状が台形の Si 流路を作製し、荷重と温度をパラメータとしたガラスフリットリフロー封止基礎実験を行った。その結果、ガラスフリット層に封止欠陥に繋がるボイドの形成を防ぐためには 460~480 $^{\circ}\text{C}$ で 250 kPa 以上の荷重を印加する必要があることを明らかにした。加熱温度 480 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重 250 kPa でガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路封止を行い、内容積 0.12 mm^3 の微小キャビティを有するサンプルを作製し、内部に He を封入した。高分解能 He リークテストの HR method により気密封止性能を評価した。リークテストの結果、犠牲マイクロ流路気密封止技術の気密性は標準リークレート約 $10^{-12} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ 以下であることを実証した。

第5章では、AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いて K を封入したセルを作製し、2つの要素技術の有用性を検証した。提案したセルは、10 mm 角のガラスキューブにガラスフリット加熱用の 20 mm 角 Si 製ヒーターを集積したセンサヘッドと、犠牲マイクロ流路を有する Si 基板とガラス基板から構成される 10 mm 角のソースホルダーから構成される。ソースホルダーには AMST を搭載した。

まず、K セル作製工程における温度要件を満足するために、試料加熱工程および封止工程におけるセルの熱解析を行った。ソースホルダーを構成するガラス基板の厚み

が 5 mm の時, センサヘッド天井内壁温度はアルカリ金属が付着可能な 75 °C となること, およびガラスフリット封止層温度がガラスフリット軟化点を十分に下回る 257 °C となることを伝熱解析により明らかにした. 封止工程において, 2 mm×4 mm の Pt/Ti 電極を Si 製ヒーターの辺の中央に配置し, 3 mm×3 mm の貫通孔を外形に対して 45 ° 回転して配置した時, Si 製ヒーター上に塗布したガラスフリット封止層の温度がガラスフリットリフローの最適加熱温度内である 470~480 °C となり, センサヘッド天井内壁温度は K を付着可能な 30 °C に保たれることを明らかにした.

最後に, AMST と犠牲マイクロ流路気密封止技術を用いて 10 mm 角の K セルを作製した. 吸光度測定による K 蒸気密度の評価の結果, SERF 型 OPAM の要件を満たす蒸気密度 4.2×10^{19} atoms/m³ がアルカリ金属付着箇所の高温加熱を要することなく実現されたことから, アウトガスの低減が実現されたと考えられる. また, 吸光度が 24 時間変化せず付着させた K 薄膜の酸化も見られなかったことから気密封止が実現されたことを確認した. これにより犠牲マイクロ流路気密封止技術の有用性を実証した. また, 付着した K 薄膜の厚み測定から, 長時間に渡って高密度なアルカリ金属蒸気を維持することが出来る約 500 µg の K を生成, 付着させることが出来た. これにより AMST の有用性を実証した.

作製した K セルを用いて SERF 型 OPAM として磁気ノイズを測定した結果, 磁気ノイズは約 50 pT/Hz^{1/2} であった. このノイズレベルは従来から高密度なアルカリ金属蒸気を封入したセルを作製してきたガラスワーク法により作製した 30 mm 角のガラスセルをリファレンスとして用いて, 同じセットアップ, 条件の下で測定した際のノイズレベルよりも約 2 桁高かった. この原因として, 作製したセルはリファレンスセルと比較してセル容積が小さいこと, およびバッファガス圧が低く, 壁との衝突によるスピン緩和の影響が大きい上に, 10 mm 角のセルに対して 10 mm 径のプローブ光を用いたことで測定される壁緩和の影響が大きくなり, 結果としてショットノイズが 2 桁大きくなったと推察した. これに対して, 今後, 生体磁気計測への適用に向けて, 小型セルに適した光学系の最適化および, バッファガス封入圧の高圧化が必要である. また, 磁気ノイズ測定中, 加熱から 4 時間経過後に透過するプローブ光の信号が得られなくなった. この原因として, 5 mm 厚のガラス基板を接合するために 480 °C の高温加熱を必要とした陽極接合により生じた Si 流路基板の応力集中箇所に, 測定のために昇温と降温を繰り返したために熱衝撃で亀裂が生じ, リークが発生したと推察した. これに対して, 応力集中を低減する犠牲マイクロ流路基板の設計, アルカリ金属生成温度の低温化によるソースホルダーのガラス基板の薄型化が今後の課題である.

生体磁気計測への展開に向けては, 小型セルに適した光学系の最適化, セル内のバッファガス圧の高圧化による壁緩和の低減が必要である. そして, 現在はガラスワーク法で作製された少数のセルを用いて研究が進められている人の心磁測定, 脳磁測定において, 本研究の手法で作製された多数のセルを用いたセルアレイを構築し, より

実用化を考慮したシステム開発を行うことで，SERF 型 OPAM の実用化を加速させることが求められる．

Appendix 1 AMST 作製プロセス

A1.1 Si ピラー作製手順

- (1) 10000 Å の酸化膜付 Si ウェハの表面に EB (Electron Beam)蒸着装置(株ヤシマ)により Cr を 500 nm の厚みで蒸着.
- (2) Cr 表面にスピコートによりポジ型レジスト OFPR LB800 (株東京応化) を塗布し, DMD マスクレス露光装置 (DL-10000GS, 株ナノシステムソリューションズ) により, Si ピラーのパターンで露光, NMD-3(2.38% TMAH(Tetra-methyl Ammonium Hydroxide))により現像.
- (3) Cr エッチャント(エスクリーン S-24, 株佐々木化学薬品)を用いてフォトリジストを除去した部分の Cr を除去.
- (4) Cr を除去した部分の Si 酸化膜を, ドライエッチング装置(RIE-10NR, 株サムコ)で CF_4 を用いた RIE(Reactive Ion Etching)により除去.
- (5) 深掘りドライエッチング装置(RIE-800iPB-KU, 株サムコ)で C_4F_8 , SF_6 を用いた ICP-RIE(Inductive Coupled Plasma-RIE)により Si の深掘りエッチングを行い, 高さ約 500 μm のピラーを作製.
- (6) Cr エッチャントを用いて Cr の除去, BHF(Buffered HF)を用いて Si 酸化膜を除去.

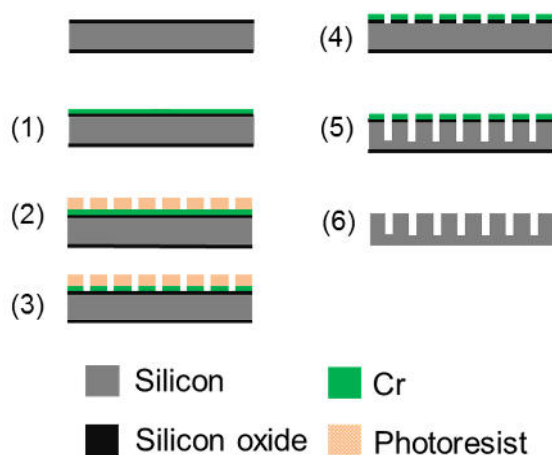


図 A1-1 Si ピラー作製プロセスフロー.

A1.2 試薬析出手順

- (1) 析出させる試薬の準備として KCl 340 mg を超純水に溶かした 1ml の KCl 飽和水溶液(3.5mol/l)と, BaN₆ 387.4mg を超純水に溶かした 5ml の BaN₆ 飽和水溶液 (0.35mol/l)を作製.
 - (2) 2つの飽和水溶液は各々, 0.22 μ m のフィルター(Puradisc 25mm Syringe Filters (0.2 μ m PTFE Membrane), Whatman 社)を用いた濾過により溶け残りを除去し, KCl 飽和水溶液 1 ml に対して BaN₆ 飽和水溶液 5 ml の比率で混合.
 - (3) 多孔質アルミナと Si ピラーをアセトン, イソプロピルアルコール, 超純水にて順に 5 分間, 超音波洗浄. 続いて, 恒温槽内にて 120°C で乾燥.
 - (4) プラズマ処理装置(WAP100 表面活性化モジュール, ㈱Bondtech)により O₂ を用いたプラズマ処理を行い, 表面を親水化.
 - (5) マイクロピペットを用いて 15 μ l の混合溶液を多孔質アルミナ, Si ピラーの空隙に浸潤
 - (6) 1Pa の真空雰囲気で 5 分間乾燥.
- (5)~(6)の工程を 6 回繰り返すことにより試薬を析出させた(図 A1-2).

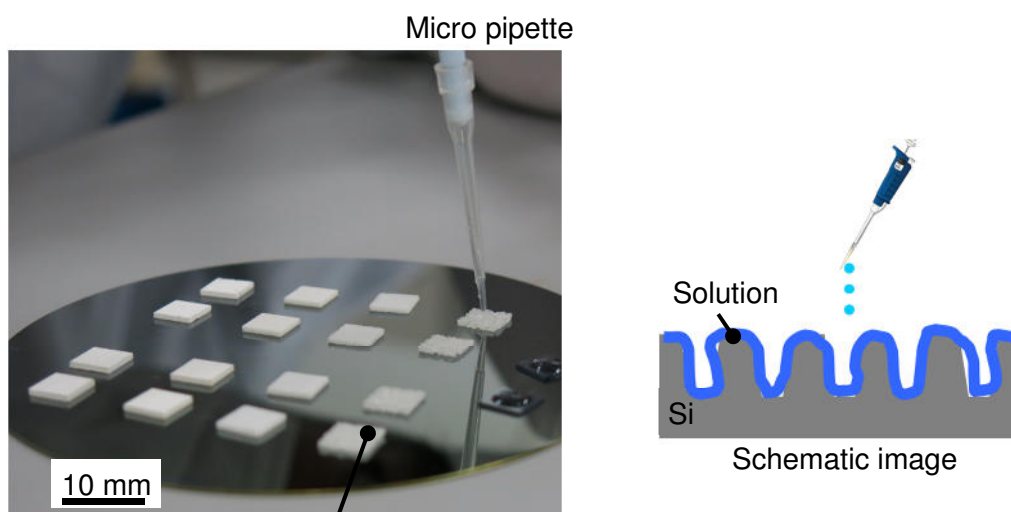


図 A1-2 試薬析出の様子.

A1.3 Si ピラー作製プロセスレシピ

表 A1-1 EB 蒸着条件.

Pressure[Pa]	1.5×10^{-3}
Voltage[kV]	10
Current[mA]	30
Time[min]	15

表 A1-2 フォトリソグラフィ条件.

Spin coat[rpm, sec]	3000, 30
Prebake[°C, min]	90, 30
Exposure[mJ/cm ²]	143.75
Development[sec]	90
Postbake[°C, min]	120, 30

表 A1-3 Cr エッチング条件.

Temperature[°C]	35
Time[min]	2

表 A1-4 RIE 条件.

Gas	CF ₄
RF power[W]	50
Pressure[Pa]	10
Flow rate[sccs]	20
Time[sec]	240

表 A1-5 ICP-RIE 条件.

	Passivation	Etching
SF ₆ [sccm]	300	600
C ₄ H ₈ [sccm]	500	0
O ₂ [sccm]	20	20
Antenna power[W]	600	600
Bias power[W]	10	180
ICP[W]	3000	800
Process time[sec/cycle]	2	4

A1.4 試薬析出レシピ

表 A1-6 親水化処理条件.

Gas	O ₂
RF power[W]	100
Pressure[Pa]	60
Flow rate[sccs]	20
Time[sec]	300

Appendix 2 リークテスト用サンプル作製プロセス

A2.1 テスト用サンプル作製手順

犠牲マイクロ流路(図 A2-1(a))

- (1) 両面鏡面, 1500 Å の窒化膜付 Si 基板の表面にスピコートによりポジ型レジスト(OFPR LB800, (株)東京応化)を塗布. 両面マスクアライナ(PEM-800, (株)ユニオン光学)により, 流路幅 30μm, スペース幅 30μm のパターンで露光後, NMD-3 により現像.
- (2) Si 窒化膜をドライエッチング装置(RIE-10NR, (株)サムコ)で CF₄ を用いた RIE(Reactive Ion Etching)により除去.
- (3) KOH 異方性ウェットエッチングにより深さ 18μm の犠牲マイクロ流路を加工.
- (4) HF で, Si 窒化膜を除去.
- (5) ダイヤモンドブレード(Z09, (株)ディスコ)を装着したダイシングソー(DAD322, (株)ディスコ)により, 10mm 角に分割.
- (6) ピラニア洗浄液(硫酸:過酸化水素=4:1)に 60 秒浸し, ダイシング時に付着した冷却水中の有機物を除去.

ガラスフリット封止層(図 A2-1(b))

- (1) ガラスフリット(AFB3211Y12, (株)セントラル硝子)をスクリーン印刷(Aicello, (株)タチカワシルクスクリーン研究所)により, ガラス基板(TEMPAX Float, SCHOTT AG)上にパターンニング.
- (2) マッフル炉(FB1314M, (株)東栄)内で, ガラスフリットの熱処理.

用いたガラスフリットペースト (AFB3211Y25, (株)セントラル硝子) はガラスフリット (Bi₂-B₂O₃-ZnO 系ガラス, 平均粒径 0.8 μm), 無機フィラー(セラミックス), 有機バインダー (エチルセルロース系), 有機溶媒 (ターピネオール, ブチルカルビトールアセテート) を加えた 4 つの成分で構成されている. 無機フィラーは被接着物との熱膨張率の調整, 有機バインダーはガラスパウダーをペースト中に分散, 保持する役割, 有機溶媒はこれらを混合させたものをペースト状に保つ役割を有する.

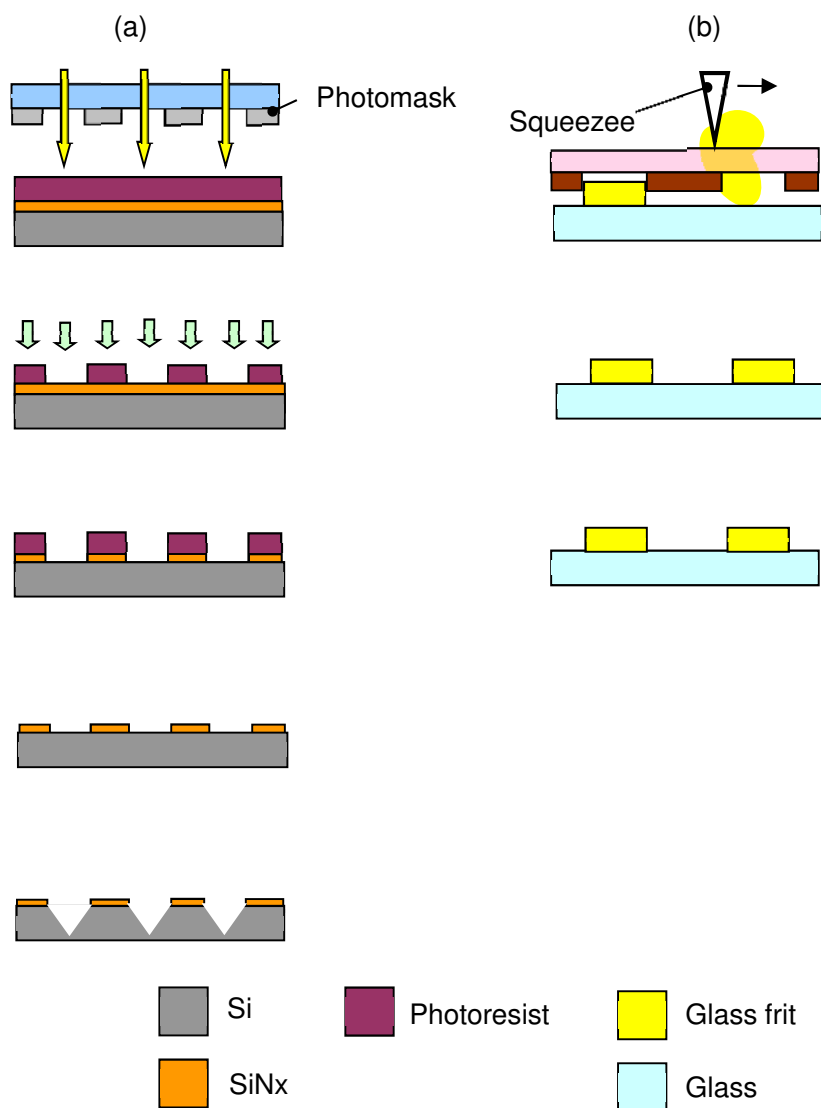


図 A2-1 犠牲マイクロ流路作製プロセス (a) Si 流路作製プロセス, (b) ガラスフリット塗布プロセス.

A2.2 テスト用サンプル作製プロセスレシピ

表 A2-1 フォトリソグラフィ条件.

Spin coat[rpm, sec]	3000, 30
Prebake[°C, min]	90, 30
Exposure[mJ/cm ²]	150
Development[sec]	90
Postbake [°C, min]	120, 30

表 A2-2 RIE 条件.

Gas	CF ₄
RF power[W]	50
Pressure[Pa]	10
Flow rate[sccm]	20
Time[sec]	120

表 A2-3 KOH 異方性ウェットエッチング条件.

Concentration[%]	20
Temperature[°C]	80
Time[min]	18

表 A2-4 HF エッチング条件.

Concentration[%]	49
Time[min]	11
Temperature[°C]	20

表 A2-5 ガラスフリット熱処理条件.

Dry [°C, min]	150, 30
Prebake [°C, min]	350, 30
Atmosphere	Air

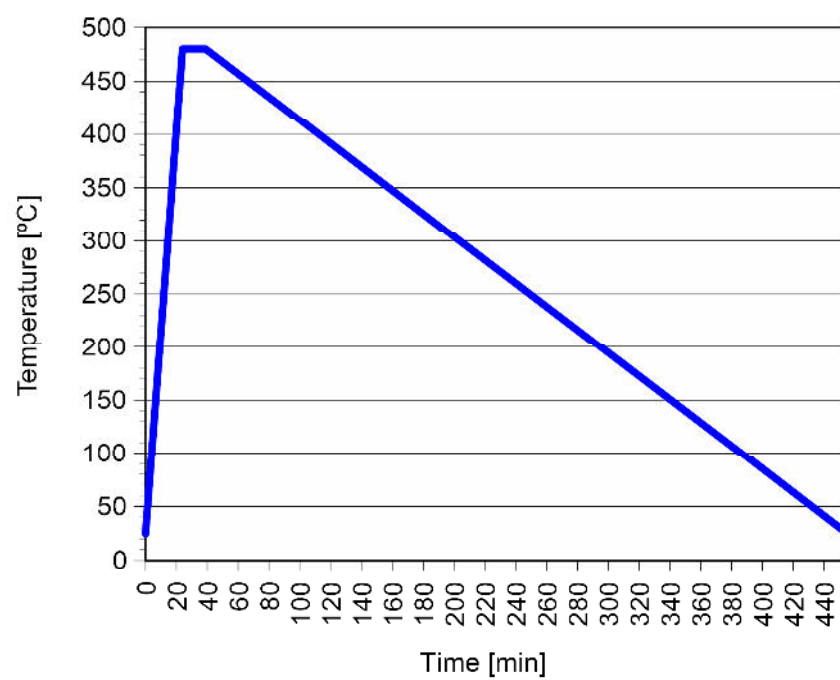


図 A2-2 ガラスフリットリフロー封止基礎実験の加熱プロファイル(480 °C の場合).

Appendix 3 セル作製プロセス

A3.1 パーツ作製手順

センサヘッドは内寸 10 mm 角，ガラス厚み 2 mm のガラスキューブと，第 5 章で設計を行った 20 mm 角，0.525 mm 厚の Si 製ヒーターをガラスフリットにより接合した構造である．それぞれのパーツ作製プロセスの詳細を述べる．

センサヘッド

使用するガラスキューブは，2 mm 厚のガラス基板 6 枚をオプティカルコンタクトにより張り合わせて作製された．オプティカルコンタクトとは精密研磨されたガラス平面同士を密着させて接合する技術である．6 枚のガラス基板の 1 枚にはアルカリ金属の経路となる直径 4 mm の貫通孔を設けた．Si 製ヒーターは，20 mm 角，厚さ 0.525 mm の低抵抗率 P 型 Si 基板から作製した．用いた低抵抗率 Si の抵抗率は室温(25 °C)で約 0.02 Ω cm である．センサヘッドの作製プロセスを図 A3-1 に示し，手順を以下に述べる．作製したセンサヘッドの外観写真を図 A3-2 に示す．

- (1) 両面鏡面，1500 Å 窒化膜付 4inch Si 基板の表面にスピコートによりポジレジスト(OFPR LB800, (株)東京応化)を塗布．両面マスクアライナ(PEM-800, (株)ユニオン光学)により，4 mm 角のパターンで露光後，NMD-3 により現像．
- (2) Si 窒化膜をドライエッチング装置(RIE-10NR, (株)サムコ)で CF₄ を用いた RIE(Reactive Ion Etching)により除去．
- (3) KOH 異方性ウェットエッチングにより貫通孔を加工．
- (4) HF で，Si 窒化膜を除去．
- (5) EB 蒸着により 100 nm の Pt を，ステンレス製シャドーマスクを用いて電極形状に成膜．Pt と Si の間に，密着層として 10 nm の Ti を成膜．
- (6) ダイヤモンドブレード(Z09, (株)ディスコ)を装着したダイシングソー (DAD322, (株)ディスコ) により，20 mm 角の Si 製ヒーターに分割．
- (7) ピラニア洗浄液(硫酸：過酸化水素 = 4 : 1)で洗浄．
- (8) 上述したガラスキューブと Si ヒーターを，接合装置(WAP100, (株)Bondtech)を用い，ガラスフリット(afb3211y12, (株)セントラルガラス)を接合層として用いて接合．
- (9) ペースト状のガラスフリット(afb3211y12, (株)セントラルガラス)をスクリーン印刷機を用いて Si 製ヒーター裏面にパターンニング．マッフル炉(KDF-S90, (株)デンケン)内で熱処理．

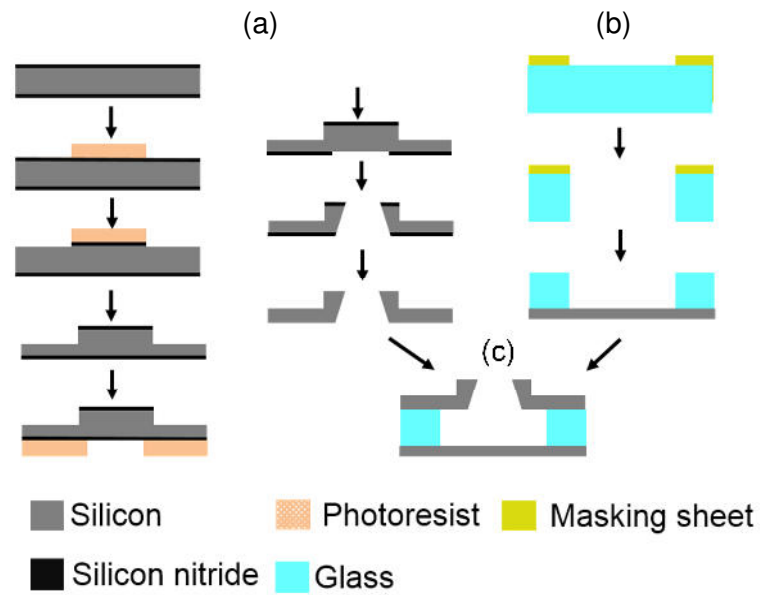


図 A3-1 ソースホルダー作製プロセス (a) 犠牲マイクロ流路を形成した Si 基板, (b) 断熱ガラススペーサー, (c) ソースホルダー.

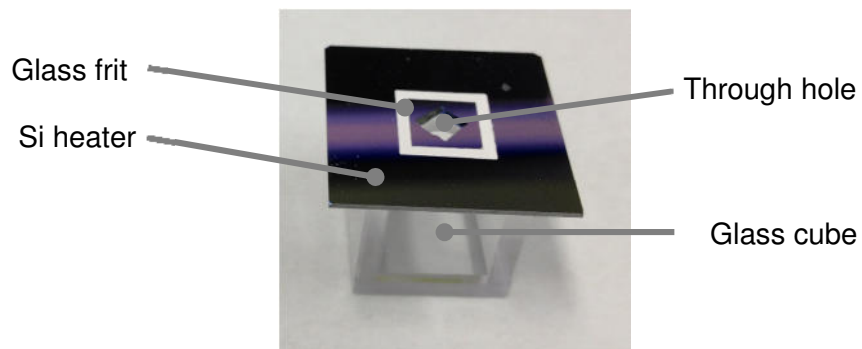


図 A3-2 センサヘッド外観.

ソースホルダー

ソースホルダーの作製プロセスの詳細を述べる.

(a) 犠牲マイクロ流路を形成した Si 基板

- (1) 両面鏡面, 1500 Å 窒化膜付 4 インチ Si 基板の表面にスピコートによりポジ型レジスト OFPR LB800 (株東京応化) を塗布. 両面マスクアライナ(PEM-800, 株ユニオン光学)により, 貫通孔作製の正方形パターンで露光後, NMD-3 による現像. 正方形パターンの寸法は, 貫通先の正方形が 4 mm 角になるよう, 4.74 mm 角とした.
- (2) Si 窒化膜をドライエッチング装置(RIE-10NR, 株サムコ)で CF_4 を用いた RIE(Reactive Ion Etching)により除去.
- (3) KOH 異方性ウェットエッチングにより 400 μm の深さで正方形の溝を作製.
- (4) 窒化膜付 4 インチ Si ウェハの裏面にスピコートによりポジ型レジスト OFPR LB800 (株東京応化) を塗布. 両面マスクアライナ(PEM-800, 株ユニオン光学)により, 流路パターンで露光後, NMD-3 による現像. 流路は 1 辺 4 mm の正方形周上に, 流路開口幅 30 μm , 流路間スペース 30 μm で並列.
- (5) Si 窒化膜をドライエッチング装置(RIE-10NR, 株サムコ)で CF_4 を用いた RIE(Reactive Ion Etching)により除去.
- (6) KOH 異方性ウェットエッチングにより 18 μm の深さで流路を作製.
- (7) 表面から, 生成した K の通り道となる正方形の貫通孔を KOH 異方性ウェットエッチングにより加工する際に, 先に加工した犠牲マイクロ流路が, それ以上エッチングされないよう, エッチング保護膜 ProTEK PSB(Breiwier Science 社)で流路側の面全体を保護.
- (8) KOH 異方性ウェットエッチングにより貫通孔を加工.
- (9) ProTEK PSB をピラニア洗浄により除去, プライマー(密着剤)を HF 溶液で除去.
- (10) HF で, Si 窒化膜を除去.

フォトリソグラフィ, RIE, KOH 異方性エッチングのプロセス条件は, Si 製ヒーターの作製条件と同じである. 作製した犠牲マイクロ流路基板の外観と SEM 写真を図 A3-3 に示す.

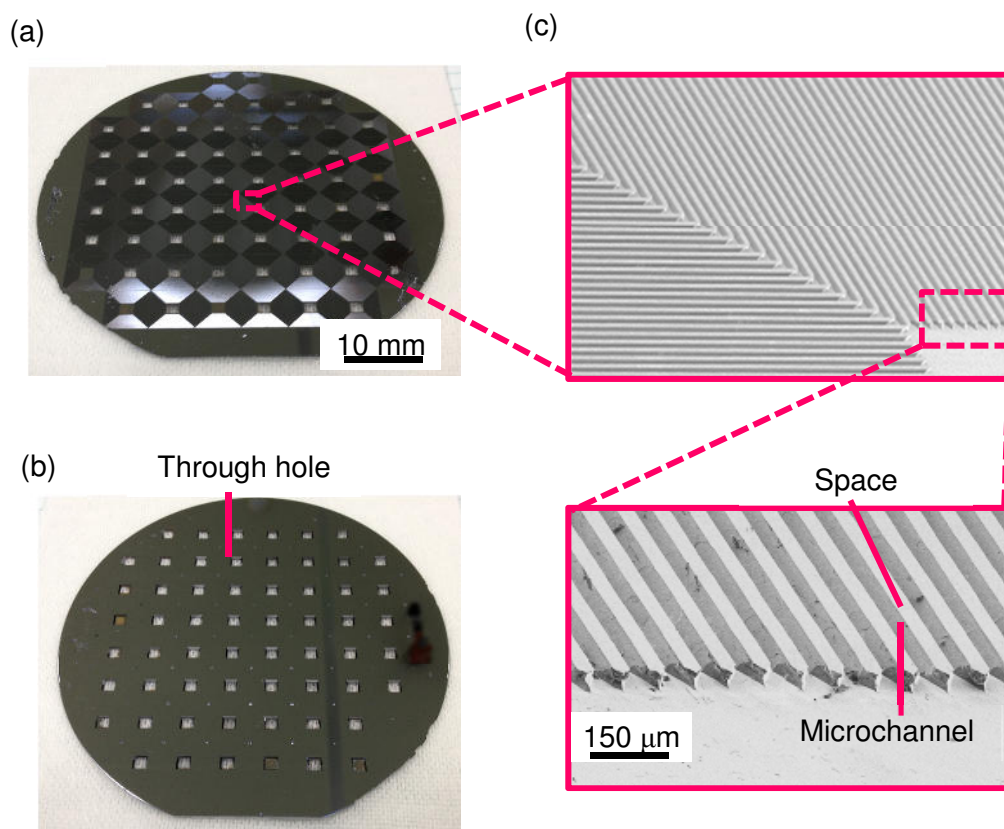


図 A3-3 ソースホルダー犠牲マイクロ流路 ; (a) 流路側からの外観, (b) 裏面からの外観, (c) 流路部の SEM 写真と拡大図.

(b) ガラス基板

- (1) ペーパーカッター(STIKA SV-8, 株式会社Roland DG)を用いて, サンドブラスト用マスキングシートの 4 インチの円内に, 6 mm 角の孔パターンを中心間隔 10 mm で作製.
- (2) 4 インチ, 5 mm 厚のガラス基板(TEMPAX Float, SCHOTT AG)の両面に(1)のマスキングシートを貼り, ガラス側面もマスキングテープにより保護.
- (3) サンドブラスト装置(FUYO-SS, 株式会社芙蓉商事製)を用いてガラス基板に 6 mm 角の貫通孔を加工.
- (4) マスキングテープを剥がしピラニア洗浄液で 5 分間洗浄.

サンドブラストとは, アルミナ粒子等の研磨剤粒子をコンプレッサーの圧縮空気に混ぜて吹き付けて表面を削る加工方法である. 貫通孔作製後の外観写真を図 A3-4 に示す.

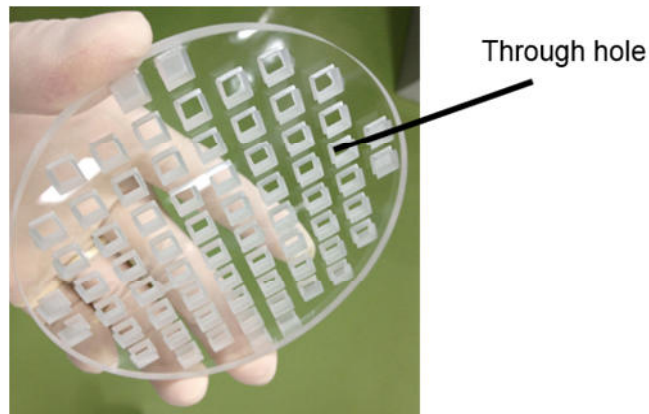


図 A3-4 貫通孔加工後のガラス基板の外観図.

ソースホルダーは下記の手順で作製した.

- (1) 犠牲マイクロ流路を形成した Si 基板とベア Si 基板を用いて, 貫通孔を開けたガラス基板を挟み, 3 枚の基板を陽極接合.
- (2) ダイヤモンドブレード(ZP07, ㈱ディスコ)を装着したダイシングソー(DAD322, ㈱ディスコ)により, 10 mm 角のソースホルダーに分割.

ダイシングプロセスでは, 厚み 6 mm のソースホルダーを分割するために高靱性の電鍍ブレードを使用し, ダイシングレシビを最適化した(表 A3-12). 接合後のソースホルダーはセル作製時のアウトガスを低減するために使用時まで真空保管した. ソースホルダーの構造断面図および外観写真を図 A3-5 に示す.

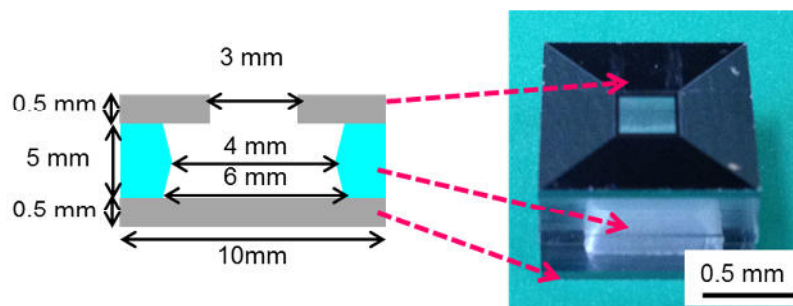


図 A3-5 ソースホルダー外観.

セル作製で使用する AMST として、第 2 章において高い K の生成効率を示した平均孔径 $170\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質アルミナを用いた。AMST は第 3 章の K 生成効率の比較実験と同じ方法で作製した。 BaN_6 と KCl を 1:2 で含む $15\text{ }\mu\text{L}$ の溶液を多孔質アルミナに滴下し、 10 Pa の低真空で 5 分間乾燥を行い、混合試薬を微細構造表面に析出した。このプロセスを 6 回繰り返した。ソースホルダー内の空間に搭載するために、 7 mm 角、 1 mm 厚の AMST を分割し約 3 mm 角の小片を作製した。第 2 章の生成効率の比較結果から、1 枚の小片に含まれる K は約 0.4 mg であり、孔径 $170\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質アルミナの生成率は平均 24% であったことから、この小片を 6 枚用いることで約 $580\text{ }\mu\text{g}$ の K を生成可能である。用意した 6 枚の小片を、図 A3-6 の模式図に示す配置でソースホルダー内にピンセットを用いてセットした。

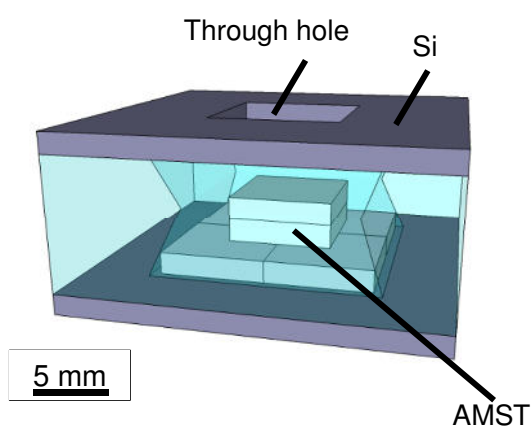


図 A3-6 AMST の搭載模式図.

A3.2 パーツ作製プロセスレシピ

表 A3-1 フォトリソグラフィ条件.

Spin coat[rpm, sec]	3000, 30
Prebake[°C, min]	90, 30
Exposure[mJ/cm ²]	150
Development[sec]	90
Postbake[°C, min]	120, 30

表 A3-2 RIE 条件.

Gas	CF ₄
RF power[W]	50
Pressure[Pa]	10
Flow rate[sccm]	20
Time[sec]	120

表 A3-3 KOH 異方性エッチング条件.

Concentration[%]	20
Temperature[°C]	80

表 A3-4 HF エッチング条件.

Concentration[%]	49
Time[min]	11

表 A3-5 EB 蒸着条件.

	Ti	Pt
Pressure[Pa]	1.5×10 ⁻³	
Voltage[kV]	10	10
Current[mA]	50	80
Time[min]	3	15

表 A3-6 ダイシング条件.

Blade	Z09(株ディスク)
Rotation[rpm]	3000
Cut speed[mm/sec]	5
Cut depth[min]	0.525

表 A3-7 ピラニア洗浄条件.

H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂	4 : 1
Temperature [°C]	30
Time[sec]	10

表 A3-8 ガラスフリット接合条件.

Temperature[°C]	500
Pressure[kPa]	200
Time[min]	30
Rate [°C/min]	100

表 A3-9 ガラスフリット熱処理条件.

Dry[°C, min]	150, 30
Prebake[°C, min]	350, 30

表 A3-10 エッチング保護膜のプロセス条件.

Spin coat (primer)[rpm, sec]	3000, 60
Bake [°C, min]	110, 1 + 280, 1
Spin coat (ProTEK PSB)[rpm, min]	3000, 1
Prebake[°C, min]	110, 1
Exposure[mJ/cm ²]	1000
Post exposure bake[°C, min]	110, 2
Development[min]	Ethyl lactate 5
Rinse[sec]	IPA 30
Cure[°C, min]	220, 3
Remove (ProTEK PSB)[°C, min]	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ =4:1, 80, 1
Remove (Primer)[min]	HF(5%), 1

表 A3-11 陽極接合条件.

Load[N]	20
Pressure[Pa]	2.0×10 ⁻³
Temperature[°C]	480
Voltage[kV]	1
Time[hour]	1

表 A3-12 ダイシング条件.

Blade	ZP07(株ディスコ)
Rotation[rpm]	1000
Cut speed[mm/sec]	0.5
Cut depth(1 side)[mm]	0.9→1.8→2.7

A3,3 K セル作製手順**A3.3.1 パーツセットアップ**

センサヘッド及び、ソースホルダーをセットする手順を以下に説明し、図 A3-7 にセットアップの様子を示す。

センサヘッド用ジグ

- (1) センサヘッドをマコール(Corning 社)製プレートに加工した溝(図 A3-7 (1))に嵌め込み、電圧印加用の Pt 電極プレートを、Si 製ヒーター上に成膜した Pt/Ti 電極にコンタクト(図 A3-7 (2))。
- (2) 熱電対を Si 製ヒーターの、ガラスフリットパターン近傍に接触(図 A3-7(2))。
- (3) マコール製プレートを被せて、ネジ留め(図 A3-7 (3))。

ソースホルダー用ジグ

- (4) ソースホルダー底面に接触させて、AMST を加熱するための 20mm 角 Si 製ヒータ(外部ヒーター)を、マコール製プレートに加工した溝(図 A3-7 (4))に嵌め込み、電圧印加用の Pt プレートを Si 製ヒーター上の Pt/Ti 電極にコンタクト(図 A3-7 (5))。
- (5) 熱電対を外部ヒーターの裏面中心にコンタクト(図 A3-7 (5))。
- (6) マコール製プレートを被せて、ネジ留め(図 A3-7 (6))。
- (7) ソースホルダーを外部ヒーター上に配置(図 A3-7 (7))。

アライメント

- (8) センサヘッド用ジグ及び、ソースホルダー用ジグに形成した 3 本の貫通孔に、それぞれマコール製の棒を通して、センサヘッド用ジグとソースホルダー用ジグを精度 100 μm でアライメント。

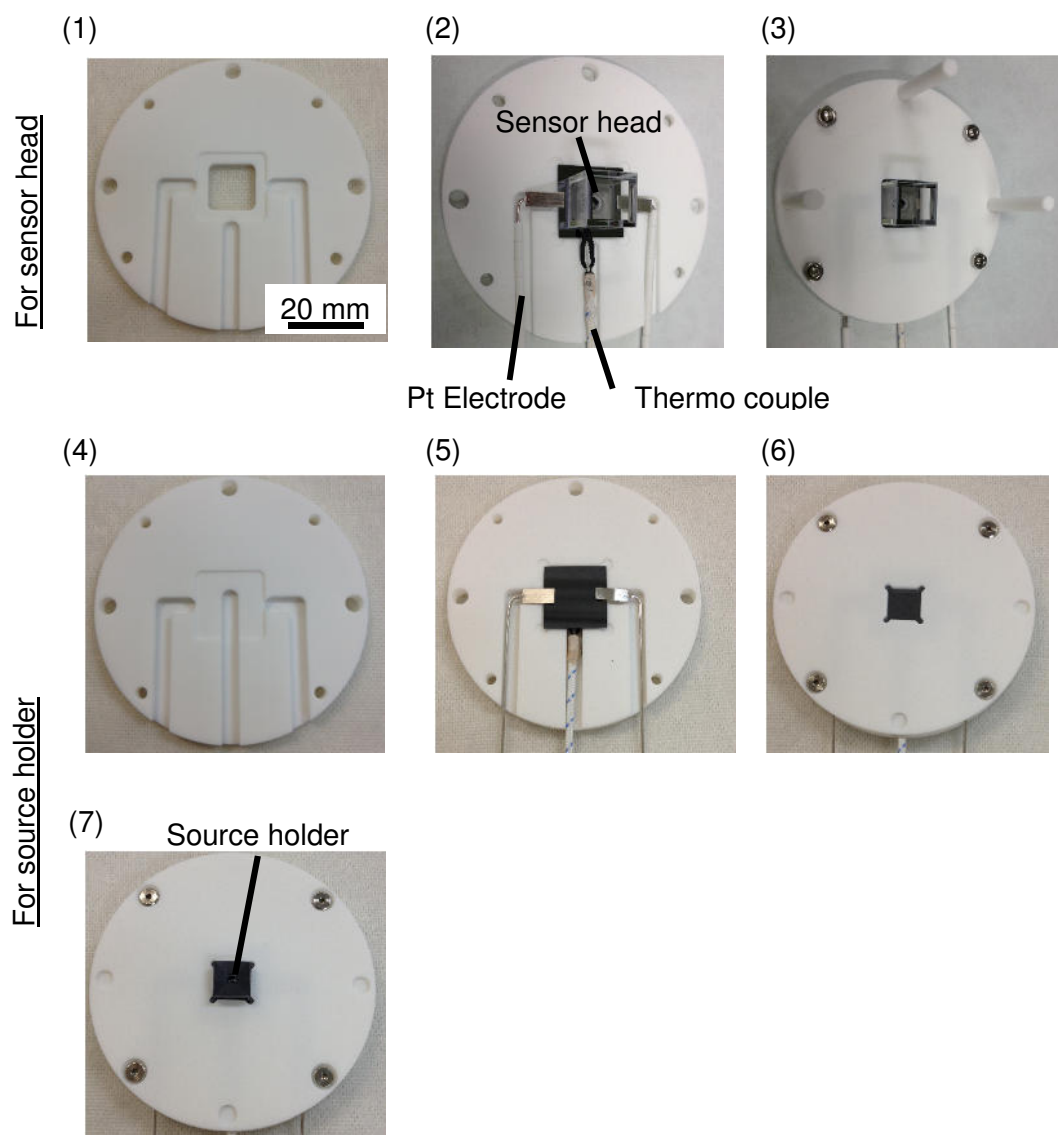


図 A3-7 アライメントジグによるパーツセットアップの様子.

A3.3.2 K 生成, He 封止

K セルの作製手順を以下に述べる.

ベーキング

- (1) センサヘッド上面に 20 N の荷重を印加.
- (2) 約 10^{-5} Pa まで真空引き.
- (3) センサヘッドに付属する Si 製ヒーター, ソースホルダーを載せた外部ヒーターを共に 150 °C に設定し, 18 時間のベーキング.

試料加熱

- (4) -10°C に冷却した冷媒(ナイブライン Z-1, 株東京理化器械)を, 上ステージに還流.
- (5) ソースホルダーを載せた外部ヒーターを用いてソースホルダー底面を 400°C, 2 時間, 加熱. 接合チャンバのビューポートから, K がセンサヘッド側面に付着する様子が観察された(図 A3-8). この付着箇所は, 5.2.2 の熱解析で予想した温度分布から妥当であると考えられる.

バッファガス封入

- (6) 真空引きを止め, ガス導入経路を通して He と N₂ の混合ガスを流量比 9:1 でチャンバ内に充填. 1 気圧で 5 分間, 犠牲マイクロ流路を通してセル内に導入. K セル作製実験で用いる開口幅 30 μ m, 深さ 18 μ m, 本数 264 本の犠牲マイクロ流路では, 5 分間のボンピングで, 十分にセル内が 1 気圧に到達する.
- (7) Si 製ヒーターに 9.5 V(定常状態で 5 A)を印加し, ガラスフリット層を 480 °C, 30 分, 加熱.
- (8) バッファガスを排気し, 約 2 時間かけて徐冷.

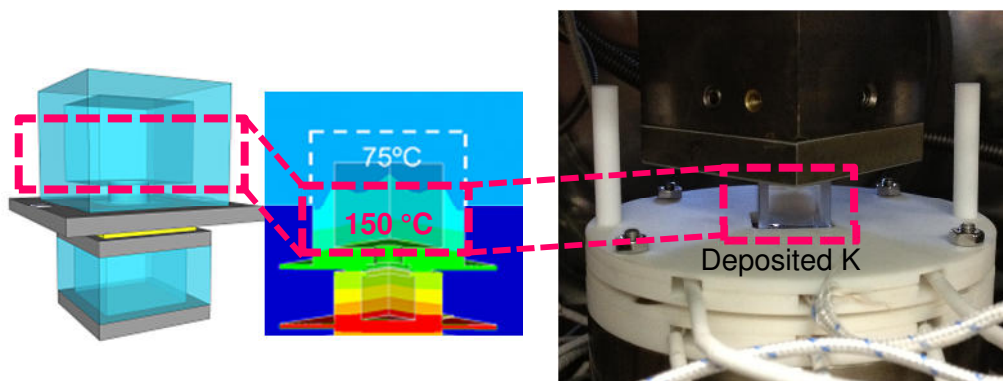


図 A3-8 センサヘッド側壁へのカリウム付着の様子.

本研究に関連する論文，発表，受賞，特許

【論文】

辻本和也，平井義和，菅野公二，土屋智由，田畑修

“チップスケール原子磁気センサのためのガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路気密封止技術”，*電気学会センサ・マイクロマシン部門誌*, Vol. 131-E, No. 7, pp.251–257 (2011).

K.Tsujimoto, Y.Hirai, K.Sugano, T.Tsuchiya, O.Tabata, “Sacrificial Microchannel Sealing by Glass-Frit Reflow for Chip Scale Atomic Magnetometer”, *Electronics and Communications in Japan*, Vol. 96, No. 5, 2013. Translated from *Denki Gakkai Ronbunshi*, Vol. 131–E, No. 7, July 2011, pp. 251–257

K.Tsujimoto, Y.Hirai, K.Sugano, T.Tsuchiya, O.Tabata, “Analytical Investigation of the Feasibility of Sacrificial Microchannel Sealing for Chip-Scale Atomic Magnetometers”, *Microsystem Technologies*, (published online: 11 August 2013).

K.Tsujimoto, K.Ban, Y.Hirai, K.Sugano, T.Tsuchiya, N.Mizutani, O.Tabata, “On-chip fabrication of alkali-metal vapor cells utilizing an alkali-metal source tablet”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 23, 115003, 2013.

【学会発表】

Y. Hirai, H. Yoshimune, ○K. Tsujimoto, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, “Microchannel Embedded in Glass-Frit Layer Bonding for Gas-Filled Sealed Cavity”, *The 8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST2009)*, pp. 153–154, Saskatoon, Canada, June, 2009.

○K. Tsujimoto, Y. Hirai, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, “Sacrificial Microchannel Sealing by Glass-Frit Reflow for Micromachined Alkali Gas-Filled Cell”, *The 5th Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT2010)*, pp. 211, Perth, Australia, July, 2010.

○辻本和也，平井義和，菅野公二，土屋智由，田畑修，“チップスケール原子磁気センサのためのガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路気密封止技術”，第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム，最先端MEMS実装技術Ⅰ，C3-3，島根県松江市，2010年10月．

○K. Tsujimoto, Y. Hirai, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, “Sacrificial Microchannel Sealing by Glass-frit Reflow for Chip Scale Atomic Magnetometer”, *The 24th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2011)*, pp. 368–371, Cancun, Mexico, January, 2011.

○辻本和也，平井義和，菅野公二，土屋智由，田畑修，“ガラスフリットリフローによる犠牲マイクロ流路気密封止技術の確立と小型原子磁気センサ実装への応用”，エレクトロニクス実装学会・関西ワークショップ2011，京都市，2011年7月．

○平井義和，辻本和也，菅野公二，土屋智由，田畑修，“微細加工技術を応用したチップスケール原子磁気センサ用気密封止技術”，電子回路研究会（圧電デバイス・材料），電気学会，京都市，2011年11月．

○K. Tsujimoto, Y. Hirai, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, “Design of Alkali Metal Vapor Cell adapting Sacrificial Microchannel Sealing Technique”, *International Workshop on Micro/Nano-Engineering*, FB-07, Kyoto, Japan, December, 2011.

○藩和宏，辻本和也，平井義和，水谷夏彦，田畑修，“微細構造体を用いたアルカリ金属の生成反応”，化学工学会第45回秋季大会，固化現象を伴う操作と晶析技術に関するシンポジウム（材料・界面部会），T114，岡山県岡山市，2013年9月．

○辻本和也，平井義和，菅野公二，土屋智由，藩和宏，水谷夏彦，田畑修，“Atomic MEMSのための新規なアルカリ金属蒸気セル作製手法”，2013年電子情報通信学会ソサイエティ大会，AS-2-9，福岡県福岡市，2013年9月．

○辻本和也，藩和宏，平井義和，土屋智由，水谷夏彦，田畑修，“原子磁気センサのための新規なオンチップアルカリ金属蒸気セルの作製手法と評価”，第30回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム，マイクロナノプロセス技術I(合同)，6AM2-A-4，宮城県仙台市，2013年11月．

【受賞歴】

国際学会 HARMST2009 最優秀発表賞受賞，2009年，サスカトゥーン，カナダ

【特許出願・登録】

- ・産業財産権の名称：アルカリ金属セルの製造方法，アルカリ金属の製造方法，およびアルカリ金属セル
- ・発明者：田畑 修，平井 義和，辻本 和也，藩 和宏，水谷 夏彦
- ・権利者：国立大学法人京都大学，キャノン株式会社
- ・産業財産権の種類，番号：特許，特願 2013-039634
- ・出願日：平成 25 年 2 月 28 日

謝辞

本研究は、文部科学省イノベーションシステム整備事業、先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム「高次生体イメージング先端テクノハブ」および、日本学術振興会特別研究員制度により支援を受けたものです。

本研究を進めるにあたり、修士課程、博士後期課程を通して、終始懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を賜りました京都大学工学研究科マイクロエンジニアリング専攻 田畑修教授に心より厚く御礼申し上げます。また、多くの有益な御教示を賜りました、土屋 智由准教授、菅野 公二助教(現 神戸大学工学研究科)に厚く御礼申し上げます。実験方法から論文の書き方まで、研究の基礎を叩きこんで頂きました、平井 義和助教に厚く御礼申し上げます。原子磁気センサ全般に関してご議論、御協力を賜りました京都大学工学研究科電気電子工学専攻 小林 哲生教授、笈田 武範助教、伊藤 陽介助教、鎌田 啓吾氏、(株)キャノン総合 R&D 本部技術フロンティア研究センター磁気計測デバイス研究室 水谷 夏彦室長、岡野 一久氏、寺尾 亮氏、市原 直氏、兵庫県立大学理学部物質科学科 石川 潔准教授、岡山大学大学院自然科学研究科電子情報システム工学専攻 田上 周路助教に厚く御礼申し上げます。

第 2 章のアルカリ金属発生源の確立において、協働で研究を進めて頂いただけでなく研究生活全般に渡り御助言を賜りました、(株)キャノン総合 R&D 本部技術フロンティア研究センター磁気計測デバイス研究室 藩 和宏博士に厚く御礼申し上げます。

第 3 章のリフロー解析にあたり、樹脂流動解析手法を御教示賜りました(株)サイバネットシステムメカニカル CAE 事業部 SDU PMD 技術グループ 福澤 大輔博士、渡邊綾子氏に厚く御礼申し上げます。

第 4 章のガラスフリットリフロー実験にあたり、ガラスフリットを無償で御提供頂き、御議論、御教示を賜りました(株)セントラル硝子 硝子研究所 濱田 潤氏、富永耕治氏に厚く御礼申し上げます。ガラスフリットリフロー実験用の真空加熱装置及び、リーク試験装置の構築に多くの御助言を賜りました(株)VIC インターナショナル 中川善章氏に厚く御礼申し上げます。高分解能 He リークテストを行うにあたり、御教示を賜りました(株)豊田中央研究所 MEMS・センサ研究所 藤吉 基弘氏、野々村 裕博士に厚く御礼申し上げます。

第 5 章のセル作製にあたり接合装置の構築に御協力を賜りました(株)Bondtech 山内朗代表取締役社長、桑内 重喜取締役、埴岡 謙氏、(株)丸紅情報システムズ 宮本 浩二郎氏、谷 義隆氏に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多くの御助言、御協力を賜りました京都大学工学研究科マイクロエンジニアリング専攻ナノマイクロシステム工学研究室の皆様にも厚く御礼申し上げます。

最後に、終始暖かく励まし、支えてくれた家族、両親、親族、友人に感謝致します。